Optische Untersuchungen am Zinnerz im Temperaturbereich von 16^0—1100^0.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg.

Vorgelegt von

Fritz Ecklebe

aus Gr.-Denkte, Freistaat Braunschweig.

Marburg 1932.

STUTTGART.
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
(Erwin Nägele) G. m. b. H.

Als Dissertation angenommen am 2. Dez. 1931.

Berichterstatter: Herr Prof. Dr. O. Weigel.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Dezember 1931.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Druck von Ernst Klett, Stuttgart.

Optische Untersuchungen am Zinnerz im Temperaturbereich von 16°—1100°.

Von

Fritz Ecklebe.

Mit 22 Tabellen und 19 Textabbildungen.

Inhalt.

Seite

Einführung 48

A. Das Versuchsmaterial und die Herstellung der Versuchspräparate 48

B. Dispersionsmessungen 50

a) Untersuchungsmethode 50

b) Messungen bei Zimmertemperatur 51

1. Meßergebnisse und ihre Genauigkeit 51

2. Darstellung der Ergebnisse mit Hilfe der Ketteler-Helmholtz'schen Gleichungen 56

3. Berechnung der Eigenschwingungen des Zinnerzes im Ultrarot 58

c) Messungen bei höheren Temperaturen 59

1. Der elektrische Widerstandsofen und seine Eichung . . . 59

2. Meßergebnisse, ihre Genauigkeit und formelmäßige Wiedergabe 62

d) Die relative reziproke Dispersion. 69

C. Absorptionsmessungen 73

a) Untersuchungsmethode 73

b) Ergebnisse für den Temperaturbereich von 16°—1100° 73

c) Zusammenhang zwischen den Eigenschwingungen der Elektronen und der Absorption 76

d) Bestimmung der Absorptionsverhältnisse bei Zimmertemperatur im Ultraviolett 84

D. Zusammenfassung 86

Literaturverzeichnis 88

Einführung.

Nach Messungen der Brechungsindizes, die A. Arzruni (1), U. Grubenmann (2), J. Locke (3) und H. Baumhauer (4) an einigen künstlichen und natürlichen, meistens aber sehr kleinen und nicht farblosen Zinnerzprismen ausführten, zeigt das Zinnerz ein interessantes und ungewöhnliches optisches Verhalten. Es erschien daher lohnend, an einem prächtigen Zinnerzkristall von Araca, Bolivien, den Herr Dr. Ahlfeld dem hiesigen Institut schenkte, die optischen Eigenschaften in weiterem Umfange und mit größerer Genauigkeit zu ermitteln, als dies bei den obenerwähnten Messungen wegen des unvollkommenen Versuchsmaterials möglich war.

A. Das Versuchsmaterial und die Herstellung der Versuchspräparate.

Der untersuchte Kristall war ein Zwilling zweier stark gerieften Individuen, die zum größten Teil dunkelbraun gefärbt, zum kleineren aber fast farblos und klar waren. Der klare Teil, der mit Hilfe einer Diamantscheibe herausgeschnitten und zur Anfertigung der Versuchspräparate benutzt wurde, hatte ungefähr die Gestalt, wie sie Fig. 1 zeigt. Die Bezeichnungsweise der Flächen in Fig. 1 ist mit der von F. Becke (5) ident. Eingehende kristallographische Angaben über die Zinnerze von Araca finden sich in einer Arbeit von J. Heilmaier (6), auf die hier verwiesen sei. Zur Orientierung der Versuchspräparate wurden folgende Flächen benutzt: a, h, m, s.

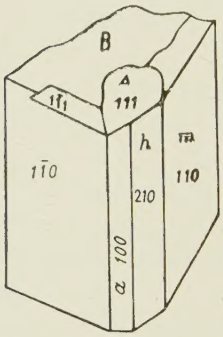

Fig. 1.

In Tabelle 1 sind die an diesen Flächen gemessenen Winkel mit den von Becke gemessenen verglichen.

Tabelle 1.

		Becke	Ecklebe
a : s	100 : 111	60° 50′ 54″	60° 50′ 58″
m : s	110 : 111	46° 26′ 40″	46° 18′
m : h	110 : 210	18° 30′ 42″	16°
m : a	110 : 100	45°	45°
h : s	210 : 111	49° 6′ 36″	48° 8′
h : a	210 : 100	26° 38′	28° 42′

Nach dieser Orientierung kam es nun darauf an, die Basis B (Fig. 1) möglichst genau senkrecht zur optischen Achse anzuschleifen und zu polieren. Nach mehrfacher Korrektion mit dem WÜLFING'schen Schleifdreifuß (7) gelang es, B unter folgenden Winkeln fertig anzupolieren: B : a $= 90^0\ 0'\ 3''$

B : m $= 90^0\ 0'\ 46''$.

Schrittweise wurde nun Fläche für Fläche senkrecht zur Basis so geschnitten, angeschliffen und poliert, daß schließlich die Flächen a, h und s fortfielen und nur ein Rechtkant, wie es Fig. 2 zeigt, übrigblieb. Aus diesem Vierkantprisma wurde durch Schnitt 1 (Fig. 2) eine Platte Pl. 1 parallel, durch Schnitt 2 eine Platte Pl 2 senkrecht zur optischen Achse geschnitten. Durch einen vertikalen Diagonalschnitt (Schnitt 3) entstanden zwei Prismen P 1 und P 2, deren brechende Kanten parallel zur optischen Achse liefen. Von den Prismen zeichnete sich P 1 durch völlige Reinheit vor P 2 aus und wurde deshalb zu den Hauptmessungen benutzt, während P 2 nur für den Notfall einer Beschädigung von P 1 hergestellt war. Der brechende Winkel von P 1 betrug $43^0\ 57'\ 33'' \pm 1{,}5''$. Das auf P 1 erhalten gebliebene Stück der Basis bildete mit den Seitenflächen Winkel von $90^0\ 0'\ 30''$ bezw. $89^0\ 59'\ 54''$. Die Höhe der brechenden Kante betrug 14 mm, die Seitenkanten waren ca. 7,2 bezw. 8 mm lang. Die Seitenflächen wurden auf ihre Ebenheit hin geprüft, indem sie durch Blenden aus dünnem schwarzen Papier in 6 Felder eingeteilt und dann die Winkel jedes Feldes der einen Fläche gegen jedes Feld der anderen Fläche nacheinander gemessen wurden. Dabei erwiesen sich die Flächen als vollkommen eben, bis auf zwei kleine Eckfelder, die eine Abweichung von 30″ aufwiesen und deshalb bei der Messung durch Platinfolie bedeckt wurden. Die beim Abschneiden der Platte Pl 1 entstandene neue Schnittfläche konnte mit Hilfe der einen vorhandenen Fläche (110) und den Flächenstücken von B und $(1\bar{1}0)$ orientiert werden. Die fertig polierten Flächen dieser Platte bildeten mit der Basis Winkel von $90^0\ 0'\ 24''$ bezw. $90^0\ 0'\ 36''$ und gegeneinander einen Winkel

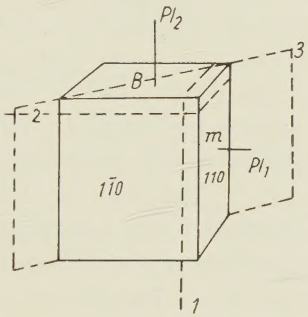

Fig. 2.

von 179° 40′. Die Platte Pl 1 war also praktisch vollkommen planparallel, außerdem vollkommen klar und bis zum Hochglanz poliert. Ihre Dicke betrug 0,977 mm. Sie wurde für die Absorptionsmessungen verwendet. Die Platte senkrecht zur optischen Achse war dagegen nicht ganz frei von Verunreinigungen. Das mit ihr erzeugte Achsenbild war aber recht deutlich und zeigte, daß sie ohne merkliche Abweichung senkrecht zur Achse geschnitten war. Ihre Dicke betrug 1,582 mm. Sie wurde bei der Beobachtung der Interferenzfarben verwendet. Außer diesen Präparaten stellte mir Herr Professor Weigel noch ein kleines Prisma P 3 zur Verfügung, das aus Seifenzinn von Nettle's Creek, Nord Queensland, unorientiert hergestellt war. Es war hellgelb gefärbt, mit Spaltrissen versehen und wurde daher nur als Probeprisma für die Messungen bei hohen Temperaturen verwendet.

Sämtliche Präparate wurden poliert auf matt geschliffenen Glasscheiben mit Hilfe einer mechanischen Vorrichtung von der Firma R. Winkel. Als Poliermittel diente zuerst feinster Karborundstaub und dann Diamantine. Beim Polieren wurde beobachtet, daß sich die Flächen senkrecht zur Achse besser polieren lassen als die parallel zur Achse.

B. Dispersionsmessungen.

a) Untersuchungsmethode.

Es wurden die Brechungsverhältnisse des o. und a.o. Strahls bei Zimmertemperatur mit Hilfe der Methode der kleinsten Ablenkung gemessen. Zur Messung diente das große Goniometer Ia von Fuess, dessen Teilkreis bis auf 3″ genau und bis auf 1″ schätzungsweise abgelesen werden konnte. Als Beleuchtungsquelle diente im langwelligen Teile des Spektrums eine 100-Watt-Intensivlampe, im kurzwelligen eine Kohlenbogenlampe. Die Lichtquelle wurde durch einen Kondensor auf dem Spalt eines Wülfing'schen Monochromators der Firma Fuess abgebildet. In den meisten Fällen befand sich vor dem Monochromatorspalt eine dünne Mattscheibe, welche die Ungenauigkeiten in der Messung, die durch Verrückung der Lichtquelle gegen den Monochromator entstehen konnten, ausschaltete. Vor dem Goniometerspalt befand sich ebenfalls eine dünne Mattscheibe. Nur bei den geringsten Lichtintensitäten im äußersten Violett und äußersten Rot wurde die Mattscheibe entfernt. Zur Erzeugung möglichst reiner Spektral-

farben wurden sämtliche Spalte äußerst eng eingestellt. Der brechende Winkel des Zinnerzprismas war weitaus groß genug, um die Bilder des o. und a.o. Strahls vollkommen voneinander zu trennen, so daß die Einschaltung eines Nicols überflüssig war. Die Trommel des Monochromators wurde mit Hilfe des Wasserstoffspektrums, des Spektrums der Quecksilberbogenlampe und mit Hilfe einiger Alkalilinien geeicht. Die Eichkurve wurde in einem Maßstab gezeichnet, in dem 1 mμ eine Ordinateneinheit (1 mm) bildete. Die Eichung wurde mit der Quecksilberlampe während der Messungen öfter kontrolliert. Die größten Abweichungen betrugen im Rot 3 mμ, im Violett 1 mμ.

b) Messungen bei Zimmertemperatur.

1. Meßergebnisse und ihre Genauigkeit.

Tabelle 2 zeigt die Dispersionswerte und die Werte der Doppelbrechung für Zimmertemperatur (21°).

In der Tabelle 2 ist angegeben in Spalte 1 die Wellenlänge des verwendeten Lichtes in mμ, in Spalte 2 die Anzahl der Messungen,

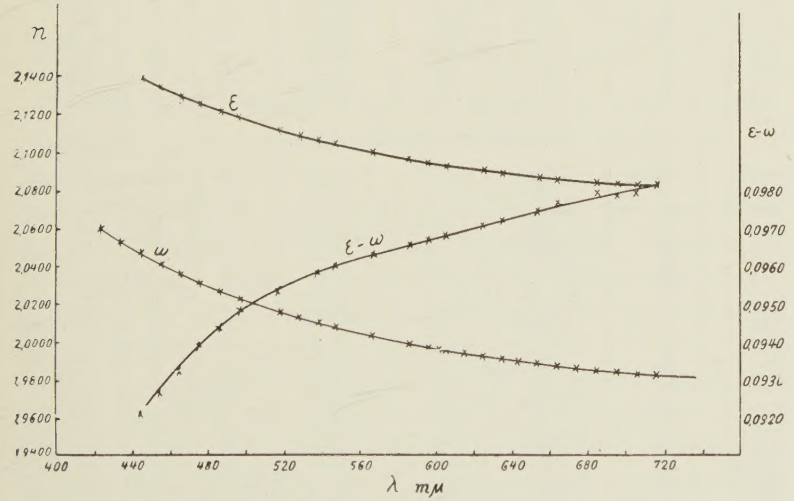

Fig. 3. Dispersion und Doppelbrechung bei 21°.

in Spalte 3 sind angeführt die aus den beobachteten Ablenkungswinkeln berechneten Brechungsindizes, in den Spalten 4 und 5 die nach Formel 1 bezw. nach Formel 2 — siehe weiter unten —

Tabelle 2

Ordentlicher Strahl.

λ mμ	Zahl d. Messg.	n beob.	n nach Formel 1	n nach Formel 2	Diff. 4-3	Diff. 5-3	Doppelbrechg.
1	2	3	4	5	6	7	8
423,1	5	2,0614	2,0582	2,0627	-32	+13	
433,55	12	2,0539	2,0523	2,0531	-16	- 8	
444,0	20	2,0475	2,0468	2,0479	- 7	+ 4	0,0922
454,4	18	2,0419	2,0417	2,0419	- 2	0	0,0927
464,8	20	2,0371	2,0371	2,0368	0	- 3	0,0933
475,3	16	2,0323	2,0327	2,0322	+ 4	- 1	0,0940
485,7	16	2,0282	2,0287	2,0280	+ 5	- 2	0,0944
496,1	14	2,0239	2,0250	2,0238	+11	- 1	0,0949
517,0	14	2,0171	2,0183	2,0172	+12	+ 1	0,0954
517,2	4	2,0168	2,0180	2,0168	+12	0	
526,8	12	2,0142	2,0154	2,0143	+12	+ 1	
537,9	20	2,0111	2,0124	2,0112	+13	+ 1	0,0959
546,3	20	2,0088	2,0102	2,0091	+14	+ 3	0,0961
565,7	20	2,0045	2,0056	2,0045	+11	0	0,0964
585,1	16	2,0006	2,0015	2,0005	+ 9	- 1	0,0966
594,9	16	1,9986	1,9996	1,9987	+10	+ 1	0,0968
600,5	14	1,9977	1,9986	1,9977	+ 9	0	
604,5	20	1,9970	1,9979	1,9970	+ 9	0	0,0968
614,2	12	1,9954	1,9962	1,9955	+ 8	+ 1	
624,0	12	1,9939	1,9945	1,9938	+ 6	- 1	0,0971
633,7	12	1,9925	1,9930	1,9925	+ 5	0	0,0972
653,0	14	1,9899	1,9901	1,9899	+ 2	0	0,0975
663,1	12	1,9887	1,9887	1,9887	0	0	0,0977
673,5	16	1,9874	1,9874	1,9871	0	- 3	
683,9	18	1,9865	1,9861	1,9865	- 4	0	0,0980
694,4	12	1,9853	1,9849	1,9854	- 4	+ 1	0,0979
704,8	14	1,9845	1,9837	1,9844	- 8	- 1	0,0980
715,2	14	1,9836	1,9826	1,9835	-10	- 1	0,0982

Ausserordentlicher Strahl.

444,0	20	2,1397	2,1389	2,1403	- 8	+ 6	
454,4	16	2,1346	2,1343	2,1348	- 3	+ 2	
464,8	18	2,1302	2,1301	2,1304	- 1	+ 2	
475,3	20	2,1263	2,1262	2,1263	- 1	0	
485,7	16	2,1226	2,1226	2,1221	0	- 5	
496,1	14	2,1188	2,1192	2,1190	+ 4	+ 2	
517,0	16	2,1125	2,1131	2,1131	+ 6	+ 6	
537,9	20	2,1070	2,1078	2,1073	+ 8	+ 3	
546,3	20	2,1049	2,1058	2,1053	+ 9	+ 4	
565,7	18	2,1009	2,1017	2,1009	+ 8	0	
585,1	18	2,0972	2,0979	2,0971	+ 7	- 1	
594,9	20	2,0954	2,0962	2,0955	+ 8	+ 1	
604,5	20	2,0938	2,0946	2,0940	+ 8	+ 2	
624,0	14	2,0910	2,0915	2,0910	+ 5	0	
633,7	12	2,0898	2,0901	2,0899	+ 3	+ 1	
653,0	12	2,0874	2,0875	2,0871	+ 1	- 3	
662,8	14	2,0864	2,0863	2,0861	- 1	- 3	
663,1	12	2,0864	2,0863	2,0860	- 1	- 4	
683,9	15	2,0844	2,0838	2,0838	- 6	- 6	
694,4	12	2,0834	2,0827	2,0829	- 7	- 5	
704,8	12	2,0825	2,0816	2,0821	- 9	- 4	
715,2	12	2,0818	2,0808	2,0811	-10	- 7	

berechneten Brechungsindizes, in den Spalten 6 und 7 die sich aus den Werten der Spalte 4 und 3 bezw. 5 und 3 ergebenden Differenzen. Spalte 8 enthält die Werte der Doppelbrechung, wie sie sich aus den beobachteten Werten errechnen.

Die inzwischen von H. Himmel (8) veröffentlichten Messungen einiger Brechungsindizes des Zinnsteins von Araca für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie sind ohne Temperaturangabe und nur mit einer Winkelablesegenauigkeit von 1′—2′ bestimmt worden, während bei den vorliegenden Messungen diese Genauigkeit 10″ betrug.

Die Tabelle 2 a gibt einen Vergleich zwischen den von H. Himmel an 3 Prismen gefundenen Werten der Doppelbrechung und den aus den vorliegenden Messungen hervorgehenden.

Tabelle 2 a.

	$\varepsilon-\omega$		
	Li	Na	Tl
Himmel	0,0962	0,0975	0,0947
„	0,0902	0,0909	0,0882
„	0,0860	0,0865	0,0844
Ecklebe	0,0978	0,0962	0,0958

Die Werte der Tabelle 2 wurden graphisch in einem Maßstab dargestellt, in dem zwei Einheiten der vierten Dezimale als Ordinateneinheit (1 mm) und 1 mμ als Abszisseneinheit (1 mm) dienten. Hierdurch konnte festgestellt werden, daß vor allem Temperaturschwankungen größere Abweichungen hervorriefen. Deshalb wurde streng auf gleichbleibende Versuchstemperatur geachtet. In einem verkleinerten Maßstab sind die Werte der Tabelle 2 in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Die Genauigkeit der angegebenen Brechungsexponenten ist — eine konstante Beobachtungstemperatur vorausgesetzt — abhängig von der Eichungsgenauigkeit der Monochromatortrommel und der Ablesegenauigkeit der Ablenkungswinkel. Zur Erkennung des Genauigkeitsgrades seien einige Beispiele über die Eichgenauigkeit einiger Eichlinien und über die Ablesegenauigkeit einiger Winkel angeführt. Für den brechenden Winkel des Prismas P 1 wurden z. B. die Werte der Tabelle 3 abgelesen, und daraus wurde auf bekannte Weise der wahrscheinliche Fehler berechnet.

Tabelle 3

beob. Winkel	Abweichung v. Mittelw.	Quadrate d. Abweichg.
1	2	3
136° 2′ 27″	0	0
22″	— 5	25
51″	+ 14	196
27″	0	0
20″	— 7	49
36″	+ 9	81
33″	+ 6	36
22″	— 5	25
30″	+ 3	9
27″	0	0
23″	— 4	16
2″	— 25	625
136° 2′ 27″		1062

Daraus ergibt sich der wahrscheinliche Fehler $E = \pm 1{,}5''$. Der brechende Winkel ist also $43^0\,57'\,33'' \pm 1{,}5''$. Die Spalte 1 der Tabelle 3 enthält die beobachteten Winkel, Spalte 2 die Abweichungen vom Mittelwert in Sekunden und Spalte 3 die Quadrate der Abweichungen vom Mittelwert ebenfalls in Sekunden.

Ferner wurde z. B. für eine mittlere Wellenlänge von 585,1 mμ der Brechungsindex $n = 2{,}0006$ berechnet mit dem sich aus folgenden Ablesungen ergebenden Winkel (Tab. 4).

Daraus ergibt sich ein wahrscheinlicher Fehler von $\pm 7''$.

Über die Eichgenauigkeit der Monochromatortrommel orientieren die Tabellen 5 und 6, welche die für die H_α- und H_β-Linien abgelesenen Werte enthalten.

Aus Tabelle 5 ergibt sich für die H_α-Linie der wahrscheinliche Fehler von $\pm 1{,}41$ mμ, aus Tabelle 6 für die H_β-Linie ein wahrscheinlicher Fehler von $\pm 0{,}64$ mμ. Die Eichung im kurzwelligen Teil ist also genauer als im roten Gebiet. Zur Feststellung des Genauigkeitsgrades der Brechungsindizes müssen noch die Auswirkungen dieser Fehlerquellen auf die Brechungsindizes berücksichtigt werden. Eine Änderung der Wellenlänge um 1 mμ im Violett bewirkt eine Abweichung von 5 Einheiten in der vierten Dezimale. Im Rot ist für 1 mμ die Abweichung nur 1,5 Einheiten der vierten Dezimale. Da nun eine fehlerhafte Winkelablesung

Tabelle 4

beob. Winkel	Abweichg. v. Mittelw.	Quadrate d. Abweichg.
1	2	3
52° 59′ 11″	— 77	5929
6″	— 82	6724
58′ 57″	— 31	961
54″	— 34	1156
53° 0′ 23″	— 5	25
1′ 00″	+ 32	1024
0′ 51″	+ 23	529
0′ 33″	+ 5	25
0′ 54″	+ 26	676
1′ 17″	+ 53	2809
1′ 9″	+ 41	1681
0′ 39″	+ 11	121
0′ 21″	— 7	49
0′ 42″	+ 14	196
0′ 48″	+ 20	400
0′ 42″	+ 14	196
53° 0′ 28″		22501

Tabelle 5

H_α m μ	Abweichg. v. Mittelw.	Quadrat d. Mittelw.
651	+ 5	25
658	+ 12	144
650	+ 4	16
647	+ 1	1
655	+ 9	81
645	— 1	1
645	— 1	1
640	— 5	25
634	— 12	144
649	+ 3	9
635	— 11	121
641	— 5	25
646		593

Tabelle 6

H_β m μ	Abweichg. v. Mittelw.	Quadrat d. Mittelw.
482	— 1,3	1,69
486	+ 2,7	7,29
480	— 3,3	10,89
484	+ 0,7	0,49
481	— 1,3	1,69
487	+ 3,7	13,96
483	— 0,3	0,09
483,3		35,83

von 24″ für alle Teile des sichtbaren Gebietes eine Abweichung von einer Einheit der vierten Dezimale hervorruft und die fehlerhafte Ablesung für das ganze sichtbare Spektrum annähernd den gleichen mittleren Wert von 10″ besitzt, ergibt sich infolge des Fehlers in der Winkelablesung ein Schwanken des Brechungsindexes von 5 Einheiten der fünften Dezimale. Insgesamt resultiert somit aus beiden Fehlerquellen für die Brechungsexponenten im violetten Teil eine Ungenauigkeit von 4,2 Einheiten der vierten Dezimale, für die des roten Teiles von 1,9 Einheiten der vierten Dezimale.

Aus den in der Tabelle 2 angeführten Daten der Dispersion geht hervor, daß die Doppelbrechung des Zinnsteins mit abnehmender Wellenlänge stetig abnimmt. Durch diese Tatsache wird der Zinnstein in bezug auf sein optisches Verhalten in eine Ausnahmestellung gerückt, denn die weitaus größte Anzahl aller untersuchten Kristalle weist eine mit abnehmender Wellenlänge größer werdende Doppelbrechung auf, wie am besten aus einer von A. Ehringhaus (9) zusammengestellten Tabelle zu ersehen ist. Von den wenigen Kristallen, die ebenso wie der Zinnstein eine mit abnehmender Wellenlänge kleiner werdende Doppelbrechung aufzeigen, gehören z. B. Brucit, Apophyllit, Phosgenit und noch einige ebenso wie diese für die Mineralwelt wenig bedeutungsvolle Substanzen, die meistens zweiachsig sind und eine komplizierte oder nicht genau bekannte chemische Zusammensetzung besitzen. Von den optisch einachsigen Kristallen mit einfacher und bekannter chemischer Zusammensetzung ist aber der Zinnstein der einzige Vertreter, der eine mit abnehmender Wellenlänge kleiner werdende Doppelbrechung zeigt, die man wohl als anomale Dispersion der Doppelbrechung bezeichnen könnte.

2. Darstellung der Ergebnisse mit Hilfe der Ketteler-Helmholtz'schen Gleichungen.

Auf Grund dieser Ausnahmestellung des Zinnsteins war es nun besonders interessant, die experimentell gefundenen Werte darzustellen durch die bekannten Ketteler-Helmholtz'schen Gleichungen:

$$\text{Formel 1}: n^2 = 1 + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}$$

$$\text{Formel 2}: n^2 = m + \frac{m'_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^{2'}} + \frac{m'_r \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_r^{2'}}$$

In Formel 1 und 2 bedeutet λ_v' die Wellenlänge für die Eigenschwingungen der Elektronen, die nach P. Drude (10) für die Brechung und die Absorption im kurzwelligen Gebiet maßgebend sind. In Formel 2 bedeutet λ_r' die Wellenlänge für die Eigenschwingungen der im Ultrarot schwingenden Atome, Moleküle oder Molekülkomplexe. Die Bedeutung von m' geht aus folgendem Ausdruck hervor: $m' = \frac{\varrho \cdot \lambda^{2\prime}}{4\pi^2 c^2}$, worin ϱ, der Reibungskoeffizient, dargestellt wird durch den Ausdruck $\varrho = \frac{4\pi N^2 \varepsilon}{m}$. In diesem letzten Ausdruck bedeuten: N = Anzahl der Dipole pro ccm, ε = Dielektrizitätskonstante, m = Masse der schwingenden Teile. Die Größe m in Formel 2 ist gleich dem Quadrat des Brechungsindexes für unendlich lange Wellen.

Die mit Hilfe von Formel 1 errechneten und nach der Methode der kleinsten Quadrate (11) ausgeglichenen Werte für die Brechungsexponenten sind in der Spalte 4 der Tabelle 2 den experimentellen Werten zur Seite gestellt. Aus der Spalte 6 dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Differenzen zwischen den experimentell gefundenen Werten einerseits und den nach der Formel 1 berechneten Werten andererseits bedeutend größer sind als die Beobachtungsfehler, so daß die Formel 1 nicht geeignet ist, die Brechungsindizes des Zinnsteins darzustellen. Daher werden die errechneten Konstanten der Formel 1, denen für den o. Strahl die Werte $\lambda_v' = 157{,}3\ m\mu$ und $m' = 2{,}7886$ und für den a.o. Strahl die Werte $\lambda_v' = 145{,}4\ m\mu$ und $m' = 3{,}1912$ zukommen, nur in grober Annäherung richtig sein. Die Ungültigkeit der Formel 1 und die Tatsache, daß die Doppelbrechung zum Rot hin immer größer wird, führte zu der Vermutung, daß beim Zinnstein vielleicht nicht nur die Elektronenschwingungen im Ultraviolett, sondern auch die im Ultrarot stattfindenden Schwingungen auf den Dispersionsverlauf im Sichtbaren einen bedeutsamen Einfluß ausübten. Deshalb wurden auch nach Formel 2 die Brechungsexponenten dargestellt. Für die Hilfe bei der Lösung dieser Gleichung bin ich Herrn Professor Dr. Neumann zu Dank verpflichtet. Die für die Formel 2 errechneten Konstanten haben folgende Werte:

für 21°	für 800°
$\lambda_v' = 186{,}1\ m\mu$	$\lambda_v' = 214{,}3\ m\mu$
$\lambda_r' = 1134{,}2\ m\mu$	$\lambda^{rr} = 580\ m\mu$
$m = 1{,}98349$	$m = 1{,}78737$
$m_v' = 1{,}81642$	$m_v' = 2{,}08669$
$m_r' = 0{,}0008444$	$m_r' = 0{,}000017$

Die Formel 2 kann aber nun ebenfalls nicht für die Wiedergabe der gemessenen Brechungsexponenten verwendet werden, weil das 3. Glied dieser Formel nur Einfluß ausübt auf die 6. und 7. Dezimale der Brechungsindizes, wie aus den folgenden Differenzen zu ersehen ist, die sich ergeben, wenn man die Brechungsindizes miteinander vergleicht, die einmal mit dem 3. Glied und das andere Mal ohne das 3. Glied der Formel 2 berechnet sind. Es folgen diese Differenzen unter a) für 21° und unter b) für 800°:

	Diff.		Diff.
a) 444,0	0,0000005	b) 500	0,0000005
517,0	0,000002	520	0,000002
546,3	0,000002	546	0,000003
624,0	0,000004	560	0,000006
715,2	0,000006	578	0,000037

Da nun umgekehrt auch für die Berechnung der Konstanten der Formel 2 Brechungsindizes mit mindestens 6 oder 7 Dezimalen nötig sind, und nur Brechungsindizes mit 4 Dezimalen zur Verfügung stehen, haben die nach Formel 2 berechneten Konstanten ganz beliebige und zufällige Werte.

Um nun wenigstens zu prüfen, ob die Formel 2, sobald das 3. Glied Einfluß auf den Brechungsindex ausübt, sich für die Wiedergabe der Brechungsindizes eignet, wurden in das 3. Glied für den o. Strahl die beliebigen Konstanten $\lambda_r' = 1594{,}6$ mμ und $m_r' = 0{,}0942$ und für den a.o. Strahl die beliebigen Konstanten $\lambda_r' = 1516$ mμ und für $m_r' = 0{,}0978$ eingesetzt, wobei der Einfluß des 3. Gliedes mit diesen Konstanten bis in die 3. Dezimale der Brechungsindizes reicht. Die so errechneten Werte finden sich in Spalte 5 der Tabelle 2, und die Spalte 7 zeigt, daß dann tatsächlich nach Ausgleichung mit der Methode der kleinsten Quadrate eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten erzielt werden kann.

3. Berechnung der Eigenschwingungen des Zinnerzes im Ultrarot.

Aus den vorliegenden Dispersionswerten läßt sich also die Vermutung von der Nähe einer Ultrarotschwingung nicht bestätigen. Es wurde daher versucht, mit Hilfe der Madelung-Einstein'schen (12) und der Lindemann'schen Formel (13) die Ultrarotschwingungen des Zinnsteins zu ermitteln. Die bewährte

Haber'sche Formel scheidet hier aus wegen der Unsicherheit des nach Formel 1 berechneten λ_v'. Nach der Madelung-Einstein-schen Formel: $\nu = C \cdot k^{1/2} \cdot M^{1/3} \cdot \rho^{1/6}$ ergibt sich, für $k = 0{,}47 \cdot 10^{-12}$ gesetzt (14), λ_r' zu 76 μ. Aus der Lindemann'schen Formel: $\nu = C \cdot 0{,}77 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{\frac{Ts}{Mv^{2/3}}}$ erhält man für λ_r' den Wert 44 μ. Für die Konstante C ist hier in beiden Formeln der empirische Wert eines Halogensalzes eingesetzt, der für die Wiedergabe der Ultrarotschwingungen aller anderen Halogensalze gut geeignet ist. Ob es aber erlaubt ist, diese Konstante auch für den tetragonalen Zinnstein einzusetzen, und ob die damit errechneten Schwingungen richtig sind, wird erst die in Aussicht genommene Untersuchung des Ultrarotspektrums entscheiden.

Jedenfalls ist aber auch mit diesen gefundenen Ultrarotschwingungen wegen ihrer großen Entfernung vom sichtbaren Gebiet die Divergenz der Dispersionskurven im Rot nicht zu erklären.

c) Messungen bei höheren Temperaturen.

1. Der elektrische Widerstandsofen und seine Eichung.

Das Prisma 1 wurde nun noch weiterhin dazu benutzt, die Brechungsverhältnisse des Zinnsteins auch für höhere Temperaturen zu bestimmen. Für diese Bestimmungen wurde ein kleiner Widerstandsofen mit Platindrahtwickelung angefertigt, der in Fig. 4 im Maßstab 1 : 2 verkleinert wiedergegeben ist. Als Ofenwandung dient eine 110 mm hohe Röhre (M) aus Marquardt'scher Masse, die einen inneren Durchmesser von 90 mm, eine Wandstärke von 5 mm und drei kleine Fensterchen (F) zur Beobachtung des gebrochenen und des nicht gebrochenen Lichtes besitzt. Der Boden (B) und der Deckel (D) bestehen aus harten Nickelplatten von 4 mm bezw. von 3 mm Dicke, an denen zur Wärmeisolierung des Ofeninneren 5 mm dicke Asbestscheiben (A) befestigt sind. Durch eine 6,5 mm große Öffnung (L) in der Mitte des Bodens ragt ein aus Marquardt'scher Masse bestehender Kristallträger (K) hinein, der auf dem Justierkopf (J) des Goniometers befestigt ist und oben das Prisma trägt. G ist die Goniometerachse. Durch eine Öffnung von 4 mm im Deckel wird das Thermoelement (T) eingeführt, das zur Einhaltung einer konstanten Eintauchtiefe mit Wasserglas und Marquardt'scher Masse oben auf dem Deckel festgekittet ist und dessen Drähte voneinander isoliert sind. Z ist ein aus

dünnem Nickelblech bestehender Wärmeausgleichszylinder, der am Deckel festgeschraubt ist und wie die Röhre M mit den für die Beobachtung nötigen Fenstern versehen ist. Der Heizdraht ist

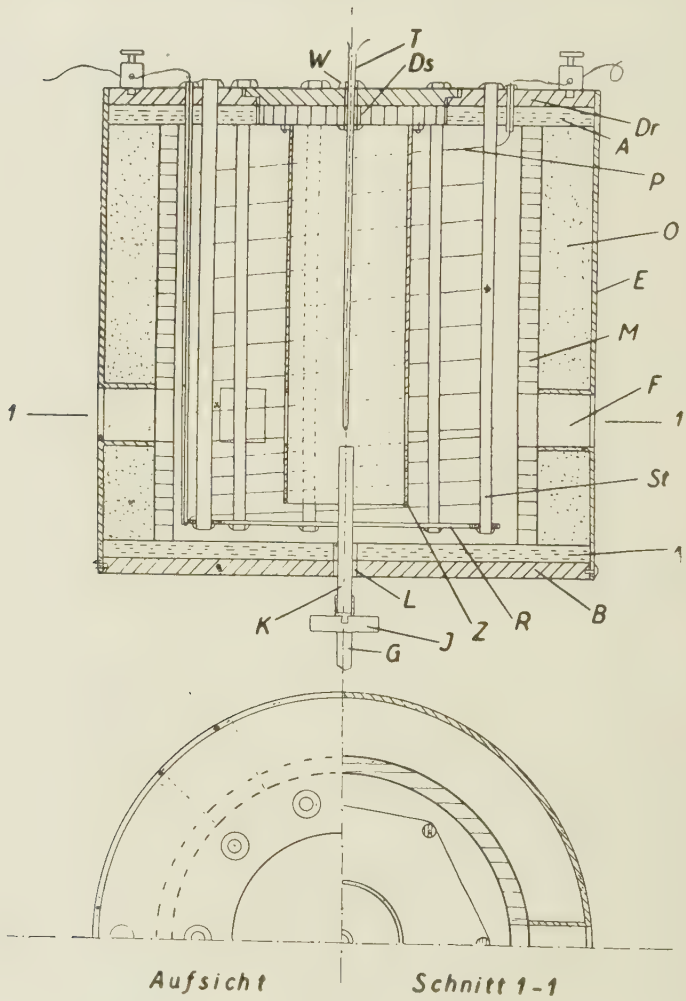

Fig. 4.

auf 10 MARQUARDT-Stäben (ST) spiralenförmig aufgewickelt, und zwar so, daß unten im Ofen die Wickelungen dichter aufeinander folgen als oben und die Blickrichtungen frei sind. Die MARQUARDT-Stäbe, die durch Bohrungen des Deckels hindurchgehen, sind oben

auf dem Deckel mit MARQUARDT'scher Masse und Wasserglas (W) festgekittet und unten ziemlich in der Höhe des Bodens mit einem Nickelblechring (R) fest miteinander verbunden. Der Hauptvorteil dieser Ofenkonstruktion beruht darauf, daß der eine Teil (Ds) des Deckels mit dem Ausgleichszylinder und der andere Teil (Dr) mit den Heizdrahtwickelungen für sich leicht herausnehmbar sind, ohne die Justierung des Prismas zu beeinflussen. Zur besseren Wärmeisolierung ist über den ganzen Ofen noch ein Eisenblechzylinder (E) von 130 mm Durchmesser gesetzt und der Hohlraum zwischen der MARQUARDT-Röhre und diesem Zylinder mit Zirkonoxyd (O) angefüllt. Es stellte sich aber im Verlauf der Messungen heraus, daß diese Isolierung nicht genügte, eine Temperatur von 1000° zu erzeugen, ohne den Platindraht zu überlasten; das Temperaturgefälle nach außen war so noch zu groß. Durch sorgfältiges Umwickeln des ganzen Ofens mit vielen Schichten Asbestpapier gelang es, die für die Messungen ausreichenden Temperaturen zu erzeugen. Die Messung des Temperaturgefälles im Ofen zeigte, daß an der für das Prisma vorgesehenen Stelle ziemlich die höchste Temperatur des Ofens herrschte.

Das Prisma wurde auf dem Kristallträger mit einem dünnen Platindraht befestigt und dann noch mit MARQUARDT'scher Masse festgekittet. Bei langsamem Erhitzen stellte sich nur eine geringe Abweichung von der anfänglichen Justierung des Prismas ein, die leicht beseitigt werden konnte und dann sich während der Messung kaum noch merklich änderte.

Für die Temperaturmessungen wurde bis zu 600° ein Silber-Konstanten-Element, für höhere Temperaturen ein Platin-Platiniridium-Element benutzt. Zum Eichen dienten folgende von KAHLBAUM bezogene chemisch reine Substanzen (15):

Zinn	231,9°	Aluminium . . .	658,0°
Blei	327,4°	Kochsalz	800,0°
Zink	419,4°	Silber.	960,0°

Mit Ausnahme des Silbers wurden die Substanzen in hochschmelzenden Glasgefäßen von 2 cm Durchmesser und 4 cm Höhe geschmolzen. Die Lötstelle des Thermoelementes befand sich bei der Eichung an der für das Prisma vorgesehenen Stelle. Das untere Ende des Thermoelementes, das 35 mm in die Schmelze eintauchte, war zum Schutz gegen Einwirkung der geschmolzenen Substanz von einem sehr dünnen hochschmelzenden Glasröhrchen umhüllt.

Zur genauen Bestimmung der Schmelzpunkte wurden sowohl die Schmelz- als auch die Erstarrungskurven aufgenommen. Der Schmelzpunkt des Silbers wurde nach der sog. „Drahtmethode" bestimmt, indem ein dünner Silberdraht zur Verbindung der beiden Thermodrähte diente. Beim Schmelzen dieses Verbindungsdrahtes wurde der Stromkreis plötzlich unterbrochen, und der Zeiger des Millivoltmeters ging auf 0 zurück. Die Eichkurve wurde in großem Maßstab dargestellt. Im ganzen benutzten Temperaturbereich wurde eine gute Anpassung der Eichkurve an die vorhandene Temperaturskala des Millivoltmeters gefunden. Etwaige Abweichungen fielen jedenfalls unter die Grenze der Ablesungsgenauigkeit der Millivoltmeterskala, die nur bis auf etwa 2° genau abgelesen werden konnte.

2. Meßergebnisse, ihre Genauigkeit und formelmäßige Wiedergabe.

Bis zu 700° wurden zuerst die Messungen mit Prisma 3 unter Benutzung der beiden Quecksilberlinien 578 mμ und 546,1 mμ vorgenommen. Tabelle 7 enthält die an diesem Prisma gemessenen Werte.

Tabelle 7

Temp. ° Cels.	Zahl d. Messg.	Wellenl. 578 m μ	Zahl d. Messg.	Wellenl. 546,1 m μ
325	7	2,0171	—	—
378	4	2,0206	3	2,0285
388	6	2,0213	3	2,0293
440	4	2,0252	3	2,0333
491	2	2,0290	3	2,0376
572	9	2,0353	5	2,0446
593	4	2,0370	2	2,0464
632	6	2,0401	5	2,0496
690	4	2,0450	2	2,0546
705	1	2,0465	—	—

Nachdem nun so vorgetastet war, wurden die Messungen an dem besten Prisma P 1 vorgenommen. Allerdings traten bei diesen Messungen schon vor der Erreichung von 700° erhebliche Störungen auf. Bei 490° nämlich zersprengten die vom Prisma eingeschlossenen Gase das angefertigte Prisma in viele kleine Stücke. Die brechende Kante mit ihrer nächsten Umgebung war aber tadellos erhalten

geblieben und konnte weiterhin zur Messung dienen. Dieses verkleinerte Prisma lieferte die gleiche Intensität der Quecksilberlinien und blieb bis zum Schluß der Messungen unversehrt. Nach dem Erhitzen auf 490° war das Prisma gelblich geworden. Das Auftreten der Farbe änderte aber an der Brechung nichts, was zu dem Schluß berechtigt, daß der färbende Stoff wahrscheinlich nur mechanisch eingelagert ist. Es liegt nahe, anzunehmen, daß der Zinnstein durch geringe Spuren von Eisen verunreinigt war und beim Erhitzen eine Oxydation des zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem stattgefunden hat. Störend wirkte sich ferner die Änderung des Prismenwinkels bei der Messung aus. Ein mehrmaliges Nachmessen war daher erforderlich. Nach Beendigung der Messungen hatte sich der brechende Winkel des Prismas geändert von 43° 57′ 33″ auf 43° 59′ 50″. Bei ca. 1000° wurde die Glut des Ofens so groß, daß nun infolge der starken Helligkeit des Gesichtsfeldes der Goniometerspalt weiter geöffnet und die Quecksilberlampe stärker beansprucht werden mußte. Dadurch wurden die Messungen ungenauer. Wegen der Helligkeit des Ofens war es auch unmöglich, mit Sicherheit die Grenze der Sichtbarkeit der Quecksilberlinien festzustellen.

In den Tabellen 8—13 sind die bei hohen Temperaturen ausgeführten Messungen angegeben. Tabelle 14 zeigt die Werte der Doppelbrechung. Danach findet mit steigender Temperatur eine

Tabelle 8

Ord. Strahl
578 mμ

$\alpha = 2{,}4142.10^{-5}$, $\beta = 10{,}6026.10^{-9}$, $n_0 = 1{,}99997$

Temp. °Cels.	Zahl d. Ablesg.	n beob.	n berechn.	3–4 Diff.
1	2	3	4	5
16	20	2,0007	2,0005	- 2
324	9	2,0173	2,0176	+ 3
409	11	2,0226	2,0231	+ 5
491	18	2,0290	2,0286	- 4
533	9	2,0316	2,0316	0
593	10	2,0363	2,0359	- 4
710	6	2,0454	2,0448	- 6
824	8	2,0545	2,0540	- 5
841	4	2,0553	2,0554	+ 1
845	3	2,0560	2,0556	- 4
870	4	2,0578	2,0579	+ 1
940	6	2,0640	2,0640	0
973	5	2,0676	2,0669	- 7
1014	2	2,0702	2,0706	+ 4
1029	2	2,0731	2,0731	0

Tabelle 9

Ord.Strahl 546,1 mμ

$\alpha = 2{,}6117.10^{-5}$, $\beta = 10{,}8481.10^{-9}$, $n_0 = 2{,}006944$

Temp. °Cels.	Zahl d. Ablesg.	n beob.	n berechn.	Diff. 3–4
1	2	3	4	5
16	19	2,0079	2,0078	- 1
324	12	2,0259	2,0262	+ 3
409	11	2,0316	2,0320	+ 4
491	9	2,0380	2,0379	- 1
533	8	2,0409	2,0410	+ 1
593	6	2,0459	2,0457	- 2
710	8	2,0556	2,0553	- 3
824	8	2,0652	2,0649	- 3
841	2	2,0663	2,0664	+ 1
870	3	2,0691	2,0691	0
907	3	2,0724	2,0724	0

Tabelle 10

Ord.Strahl 436 mμ

$\alpha = 3{,}5438.10^{-5}$, $\beta = 13{,}545.10^{-9}$, $n_0 = 2{,}0505$

Temp. °Cels.	Zahl d. Ablesg.	n beob.	n berechn.	3–4 Diff.
1	2	3	4	5
16	20	2,0519	2,0517	- 2
324	12	2,0765	2,0769	+ 4
409	10	2,0850	2,0849	- 1
470	9	2,0899	2,0907	+ 8
507	6	2,0936	2,0945	+ 9

Tabelle 11

a.o. Strahl 578 mμ

$\alpha = 2{,}0480.10^{-5}$, $\beta = 11{,}728.10^{-9}$, $n_0 = 2{,}09715$

Temp. °Cels.	Zahl d. Ablesg.	n beob.	n berechn.	Diff. 3–4
1	2	3	4	5
16	20	2,0980	2,0979	+ 1
324	11	2,1135	2,1136	- 1
409	9	2,1186	2,1188	- 2
491	8	2,1245	2,1242	+ 3
533	6	2,1275	2,1270	+ 5
573	6	2,1298	2,1299	- 1
593	4	2,1317	2,1313	+ 4
710	5	2,1400	2,1402	- 2
824	8	2,1489	2,1493	- 4
910	2	2,1572	2,1567	+ 5
950	3	2,1609	2,1610	- 1
973	3	2,1616	2,1622	- 6
1014	2	2,1658	2,1660	- 2
1050	1	2,1690	2,1694	- 4

Tabelle 12

a.o. Strahl 546,1 mμ

$\alpha = 2{,}2001.10^{-5}$, $\beta = 11{,}999.10^{-9}$, $n_o = 2{,}10276$

Temp. °Cels.	Zahl d. Ablesg.	n beob.	n berechn.	Diff. 3-4
1	2	3	4	5
16	18	2,1034	2,1035	- 1
324	10	2,1207	2,1204	+ 3
409	9	2,1259	2,1259	0
491	9	2,1318	2,1314	+ 4
533	7	2,1346	2,1346	0
573	8	2,1379	2,1376	+ 3
593	4	2,1390	2,1391	- 1
710	5	2,1485	2,1483	+ 2
824	8	2,1577	2,1580	- 3
910	2	2,1656	2,1658	- 2
919	2	2,1662	2,1666	- 4
933	2	2,1678	2,1679	- 1
973	2	2,1710	2,1719	- 9
976	2	2,1712	2,1720	- 8

Tabelle 13

a.o. Strahl 436 mμ

$\alpha = 2{,}7801.10^{-5}$, $\beta = 13.9998.10^{-9}$, $n_o = 2{,}13980$

Temp. °Cels.	Zahl d. Ablesg.	n beob.	n berechn.	Diff. 3-4
1	2	3	4	5
16	22	2,1419	2,1414	+ 5
324	12	2,1625	2,1629	- 4
409	11	2,1699	2,1698	+ 1
470	7	2,1740	2,1749	- 9
533	6	2,1807	2,1806	+ 1
593	11	2,1855	2,1863	- 8
612	5	2,1868	2,1881	-13
652	4	2,1910	2,1920	-10

Tabelle 14

Temp. °Cels.	578 mμ Doppelbrechg.	546,1 mμ Doppelbrechg.	436 mμ Doppelbrechg.
16	0,0973	0,0955	0,0900
324	0,0963	0,0945	0,0860
409	0,0960	0,0943	0,0849
470	-	-	0,0841
491	0,0955	0,0938	-
533	0,0954	0,0937	-
593	0,0954	0,0931	-
710	0,0950	0,0929	-
824	0,0945	0,0923	-

Abnahme der Doppelbrechung statt. Von den wenigen Substanzen, an denen die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Temperatur gemessen ist, zeigt der optisch negative Kalkspat ebenfalls eine Abnahme der Doppelbrechung mit steigender Temperatur (16), Carborund (17), Zirkon (18) und Zinnober (19) weisen dagegen eine mit zunehmender Temperatur wachsende Doppelbrechung auf. Solange aber die Ursachen dieser Änderung der Doppelbrechung mit der Temperatur nicht bekannt sind, lassen sich weiter keine vergleichenden Betrachtungen anstellen.

In Fig. 5 ist die Änderung des o. und des a.o. Brechungsexponenten und in Fig. 6 die Änderung der Doppelbrechung mit der Temperatur graphisch dargestellt.

Über die Genauigkeit der Brechungsindizes bei hohen Temperaturen orientieren folgende in Tabelle 15 angeführten Beispiele.

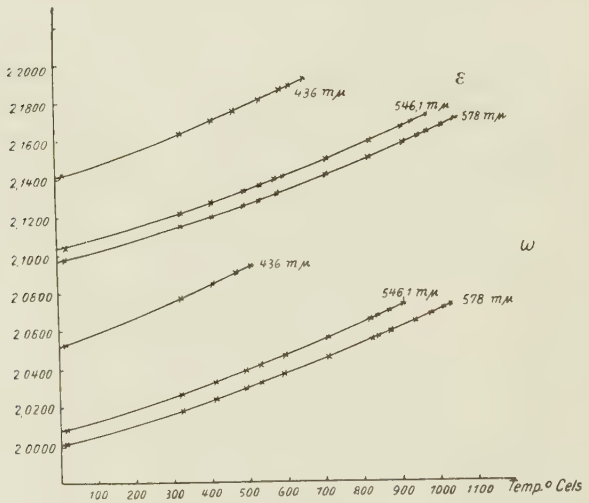

Fig. 5.

Spalte 1 dieser Tabelle enthält die für die Wellenlänge 578 mμ und die Temperatur 824° und Spalte 2 die für die Wellenlänge 436 mμ und die Temperatur 553° abgelesenen Winkelwerte für den o. Strahl.

Aus Spalte 1 errechnet sich ein wahrscheinlicher Fehler von 14″ und aus Spalte 2 ein solcher von 23″. Hierdurch würde ein Schwanken der Brechungsindizes von 0,6 bezw. 1,0 Einheiten der

vierten Dezimale bedingt sein. Eine weitere Fehlerquelle liegt aber noch darin, daß die Temperaturen während der Messungen im

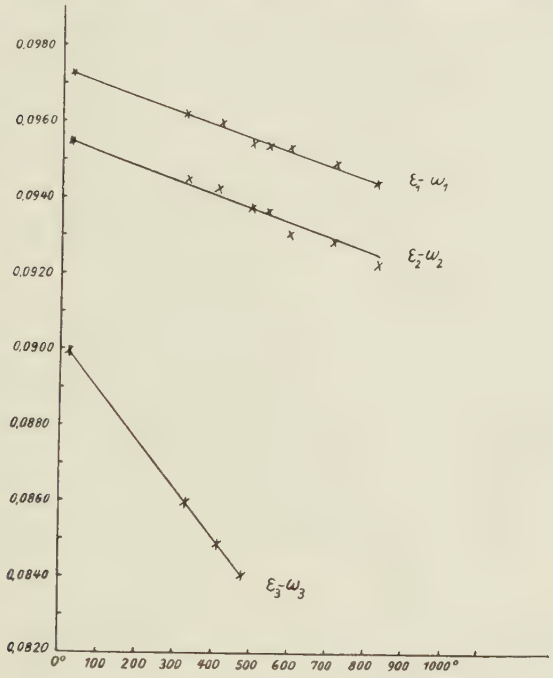

Fig. 6.

Durchschnitt um ca. 6—8° schwankten, wodurch die Genauigkeit im ganzen auf 6—7 Einheiten der vierten Dezimale herabgesetzt wird.

Tabelle 15

1	2
56° 35′ 51″	65° 34′ 15″
34′ 48″	31′ 51″
37′ 9″	28′ 39″
36′ 9″	29′ 51″
38′ 6″	29′ 27″
39′ 57″	28′ 54″
36′ 12″	31′ 9″
36′ 15″	30′ 24″
34′ 36″	29′ 21″
35′ 27″	30′ 48″
37′ 51″	
36′ 48″	
37′ 36″	
36′ 39″	

Die in den Tabellen 8—13 den beobachteten Brechungsindizes zur Seite gestellten berechneten Werte sind nach der Formel: $n_t = n_0 \cdot (1 + \alpha t + \beta t^2)$ dargestellt, worin bedeuten: t = Temperatur, α und β = Temperaturkoeffizienten, n_t = Brechungsindex bei t^0 und n_0 = Brechungsindex bei 0^0. Die Konstanten dieser Formel wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen. Ihre Zahlenwerte sind jedesmal am Kopfe der vorangehenden Tabellen angegeben. Die Differenzen in den vorstehenden Tabellen zeigen, daß eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach der Temperaturformel berechneten Werten erzielt ist.

Um nun für jede beliebige Temperatur und für jede beliebige Wellenlänge den dazu gehörenden Brechungsindex berechnen zu können, wie das zur Berechung der Extinktionskoeffizienten später nötig ist, wurden die Koeffizienten α und β für den o. und a.o. Strahl nach den Formeln: $\alpha = a + b \cdot \lambda + c \cdot \lambda^2$, $\beta = d + e \cdot \lambda + f \cdot \lambda^2$ dargestellt. Für die nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichenen Konstanten ergaben sich die Werte der Tabellen 16 und 17.

Tabelle 16

o. Strahl

a =	$11{,}1405 \cdot 10^{-5}$
b =	$-\ 2{,}4518 \cdot 10^{-7}$
c =	$16{,}2914 \cdot 10^{-11}$
d =	$52{,}4754 \cdot 10^{-9}$
e =	$-14{,}1010 \cdot 10^{-11}$
f =	$11{,}8634 \cdot 10^{-14}$

Tabelle 17

a.o. Strahl

a =	$5{,}9680 \cdot 10^{-5}$
b =	$-8{,}9416 \cdot 10^{-8}$
c =	$3{,}7374 \cdot 10^{-11}$
d =	$2{,}6345 \cdot 10^{-8}$
e =	$-4{,}3221 \cdot 10^{-11}$
f =	$3{,}1031 \cdot 10^{-14}$

Tabelle 18 gibt einen Vergleich zwischen den Temperaturkoeffizienten α und β, a) berechnet nach der Formel: $n_t = n_0 \cdot (1 + \alpha t + \beta t^2)$, b) berechnet nach den Formeln: $\alpha = a + b\,\lambda + c\,\lambda^2$, $\beta = d + e\,\lambda + f\,\lambda^2$.

In der folgenden Tabelle 18 beziehen sich die unter Index 1 aufgeführten Werte auf 578 mμ, die unter Index 2 auf 546,1 mμ und die unter Index 3 auf 436 mμ.

Tabelle 19 bringt noch einige Beispiele zum Vergleich zwischen den Brechungsindizes einmal dargestellt mit den α- und β-Werten aus der empirischen Formel: $n_t = n_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ (Spalte 2) und dann dargestellt mit den α- und β-Werten aus den Formeln: $\alpha = a + b \cdot \lambda + c \cdot \lambda^2$ und $\beta = d + e \cdot \lambda + f \cdot \lambda^2$ (Spalte 3).

Tabelle 18

	a) $\times 10^5$	b) $\times 10^5$	Diff. $\times 10^5$
o. Strahl	$\alpha_1 = 2{,}4142$	$\alpha_1 = 2{,}4117$	$+ 0{,}0025$
	$\alpha_2 = 2{,}6118$	$\alpha_2 = 2{,}6103$	$+ 0{,}0015$
	$\alpha_3 = 3{,}5438$	$\alpha_3 = 3{,}5401$	$- 0{,}0037$
a.o. Strahl	$\alpha_1 = 2{,}0480$	$\alpha_1 = 2{,}0484$	$+ 0{,}0004$
	$\alpha_2 = 2{,}2001$	$\alpha_2 = 2{,}2002$	$- 0{,}0001$
	$\alpha_3 = 2{,}7801$	$\alpha_3 = 2{,}7882$	$- 0{,}0081$
	$\times 10^9$	$\times 10^9$	Diff. $\times 10^9$
o. Strahl	$\beta_1 = 10{,}6062$	$\beta_1 = 10{,}5942$	$- 0{,}0084$
	$\beta_2 = 10{,}8481$	$\beta_2 = 10{,}8498$	$+ 0{,}0017$
	$\beta_3 = 13{,}5450$	$\beta_3 = 13{,}5462$	$+ 0{,}0012$
a.o. Strahl	$\beta_1 = 11{,}7280$	$\beta_1 = 11{,}7305$	$+ 0{,}0025$
	$\beta_2 = 11{,}9990$	$\beta_2 = 11{,}9978$	$- 0{,}0012$
	$\beta_3 = 13{,}3998$	$\beta_3 = 13{,}4001$	$- 0{,}0003$

Es ist also möglich, mit genügender Genauigkeit für jede beliebige Temperatur und für jede beliebige Wellenlänge den Brechungsindex zu berechnen.

d) Die relative reziproke Dispersion.

Die Dispersion der Doppelbrechung steht in einem engen Zusammenhang mit den Interferenzfarben. Wie A. Ehringhaus zeigte, ist der Ausdruck für die relative reziproke Dispersion

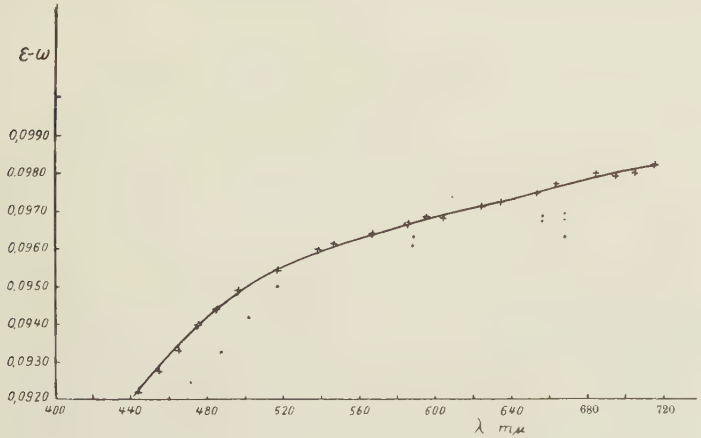

Fig. 7.

Tabelle 19

o.Strahl

Temp. °Cels.	n	n	Diff. 2-3
1	2	3	4
		578 mμ	
16	2,0005	2,0008	- 3
324	2,0176	2,0178	- 2
409	2,0231	2,0232	- 1
824	2,0540	2,0541	- 1
		546,1 mμ	
324	2,0262	2,0264	- 2
491	2,0380	2,0379	+ 1
824	2,0652	2,0649	+ 3
		436 mμ	
324	2,0769	2,0770	+ 1
507	2,0945	2,0945	0
		a.o.Strahl	
		578 mμ	
16	2,0979	2,0978	- 1
324	2,1136	2,1136	0
409	2,1188	2,1188	0
973	2,1622	2,1621	- 1
		546,1 mμ	
491	2,1314	2,1316	+ 2
970	2,1658	2,1657	- 1
		436 mμ	
324	2,1629	2,1617	-12
533	2,1806	2,1800	- 6

$N = \frac{\triangle D}{\triangle F - \triangle C}$, worin bedeuten: $\triangle C$ Doppelbrechung für 656,3 mμ, $\triangle D$ für 589,3 mμ und $\triangle F$ für 486,1 mμ, charakteristisch für die Interferenzfarben (20). Für Zinnstein hat N den Wert — 30,89. Aus den Messungen von Baumhauer resultiert für N der Wert — 27,2. Zur genauen Bestimmung von N gehört natürlich eine genaue Kurve für die Doppelbrechung, die aber mit den Werten Baumhauers nicht darzustellen ist (Fig. 7).

Die Substanzen mit negativem N geben nach Beckes Definition (21) eine „unternormale" Farbenfolge. Die Bezeichnung

unternormal ist allerdings von Becke im Vergleich zur Bezeichnung übernormal nicht gerade treffend gewählt: Bei Substanzen mit negativem N können nämlich nicht nur von der Newton'schen Farbenfolge abweichende Farbtöne auftreten — wie es analogerweise nach der Definition von übernormal sein müßte — sondern es kann sich auch die Reihenfolge der Farben umkehren, wie das z. B. der Fall ist beim Apophyllit und Vesuvian.

Das Verhalten der Interferenzfarben des Zinnsteins geht aus Fig. 8 hervor. In dieser Figur ist die Gangunterschiedskurve $\Gamma = d\,(\varepsilon - \omega)$ für Apophyllit nach den Daten von A. Ehringhaus gezeichnet (Kurve 1). Die Dicke d in der Formel $\Gamma = d\,(\varepsilon - \omega)$ wählt A. Ehringhaus so, daß für die Wellenlänge 540 mμ die Doppelbrechung, die für diese Wellenlänge bekannt sein muß, einen Gangunterschied von ebenfalls 540 mμ hervorruft. Wenn die Dicke d auf diese Weise gewonnen ist, kann man für den Bereich, in dem die Doppelbrechung bekannt ist, die Gangunterschiedskurve zeichnen.

Wenn man für Zinnstein die bekannte Doppelbrechung für 540 mμ einsetzt und einen Gangunterschied von derselben Wellen-

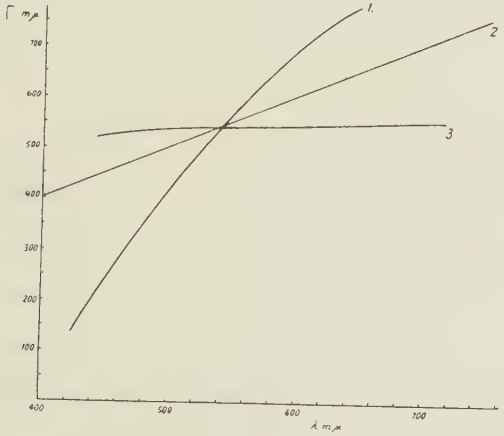

Fig. 8.

länge annimmt, ergibt sich für d der Wert 5,637 μ. Mit dieser Dicke und den bekannten Werten der Doppelbrechung konnte für Zinnstein ebenfalls die Gangunterschiedskurve dargestellt werden (Kurve 3).

Die Schnittpunkte dieser Gangunterschiedskurven (Kurven 1 und 3) mit den Kurven $\Gamma = 1\,\lambda,\ 2\,\lambda,\ 3\,\lambda \ldots$. (Kurve 2) ent-

sprechen Interferenzstreifen zwischen gekreuzten Nicols und bedingen somit die auftretenden Farben und ihre Reihenfolge. Der besseren Übersicht halber sind in Fig. 8 die der Kurve $\Gamma=1\ \lambda$ parallel laufenden Kurven $\Gamma=2\ \lambda$, $3\ \lambda$ .... nicht mit eingetragen. Man ersieht aus der Fig. 8, daß bei einer Parallelverschiebung der Kurven 1 und 3 nach oben — was einer Zunahme der Dicke d gleichkommt — beim Apophyllit die Interferenzstreifen von rechts nach links, d. h. vom Rot ins Violett und beim Zinnstein in entgegengesetzter Richtung vom Violett ins Rot wandern. Beim Zinnstein kann also nicht wie beim Apophyllit eine Umkehr der Farbenfolge eintreten. Dieses wurde auch bei Beobachtung des Achsenbildes der Platte Pl 2 bestätigt gefunden. Das Resultat ist dasselbe wie das von Ehringhaus (22): „Besonders deutlich ist, daß das Rot 1. Ordnung einen dumpfen, ins Braunrote spielenden Ton zeigt und durch ein Schwarzbraun in das Blau 2. Ordnung übergeht."

Der Ausdruck für N eignet sich auch noch, wie A. Ehringhaus und H. Rose (23) zeigten, für die Darstellung des Zusammen-

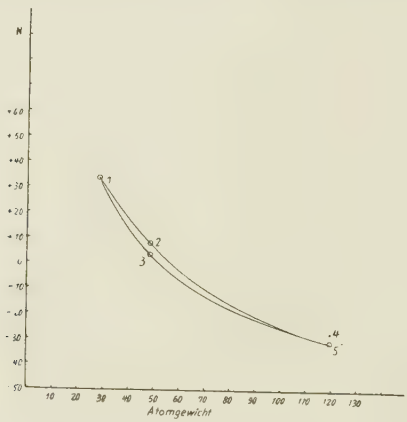

Fig. 9.

hanges zwischen Atomgewicht und der Dispersion der Doppelbrechung. In Fig. 9 bildet der N-Wert des Zinnsteins einen Punkt in der Kurve, welche die N-Werte vom Quarz, Anatas und Rutil verbindet. Während der von Baumhauer mit eingezeichnete N-Wert der Kurve im unteren Teil eine starke Krümmung — die Kurve der Elemente anderer Vertikalreihen sind fast geradlinig —

erteilt und nicht mit dem N-Wert für Anatas in eine Kurve zu bringen ist, paßt der N-Wert — 30,89 in beide Kurven und verleiht den Kurven eine längst nicht so steile Krümmung.

Dieser Zusammenhang zwischen relativer reziproker Dispersion der Doppelbrechung und Atomgewicht innerhalb einer Vertikalreihe des periodischen Systems ist nach den Anschauungen Drudes leicht zu erklären: Nach P. Drude ist ja für die optischen Verhältnisse die Anzahl der Elektronen und ihre Beweglichkeit maßgebend. Die Anzahl der beweglichen Elektronen ist in einer Vertikalreihe entsprechend gleicher chemischer Wertigkeit dieselbe. Sie wird also keinen optischen Unterschied erzeugen. Der Unterschied im optischen Verhalten ist also nur bedingt durch den Grad der Beweglichkeit der Elektronen. Für die Beweglichkeit ist aber nun das Anziehungszentrum, also der Atomkern, maßgebend, woraus der gefundene Zusammenhang mit dem Atomgewicht erhellt.

C. Absorptionsmessungen.

a) Untersuchungsmethode.

Für die Absorptionsmessungen wurde ein Vierordt'sches Spektralphotometer und die zur optischen Achse parallele Platte Pl 1 benutzt. Da es darauf ankam, die Absorption des o. Strahls und die des a.o. Strahls getrennt zu messen, mußte polarisiertes Licht verwendet werden. Zu diesem Zweck wurde zwischen der als Beleuchtungsquelle dienenden 250-Watt-Projektionslampe und der Martens'schen Beleuchtungseinrichtung des Vierordt'schen Apparates ein Polarisator eingeschaltet. Vor dem oberen Eintrittspalt des Vierordt'schen Apparates wurde die Platte so befestigt, daß unter Benutzung eines zweiten Nicols bei gekreuzter Stellung der Nicols maximale Dunkelheit herrschte. Da die Schwingungsrichtungen der beiden Strahlen in der Platte vorher bestimmt waren, war es leicht zu entscheiden, welcher der beiden Strahlen bei jeweiliger Nicolstellung beobachtet wurde.

b) Ergebnisse für den Temperaturbereich von 16°—1100°.

Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen bei Zimmertemperatur gibt Tabelle 20 wieder, in der D die Durchlässigkeit bedeutet. Das graphische Bild zeigt Fig. 11.

Tabelle 20

Wellenlänge mμ	o. Strahl D	a.o. Strahl D
702	0,762	0,748
669	0,762	0,748
620	0,760	0,748
578	0,760	0,748
546,1	0,758	0,746
521	0,756	0,744
499	0,755	0,743
481	0,753	0,743
465	0,753	0,741
451	0,750	0,738
438	0,747	0,735
427	0,745	0,732
419	0,740	0,727
412,5	0,740	0,727
407,8	0,735	0,721

Aus der Tabelle 20 geht hervor, daß der a.o. Strahl etwas stärker absorbiert wird als der o. Strahl. Der Unterschied in der Absorption ist allerdings nur sehr gering und gerade noch fest-

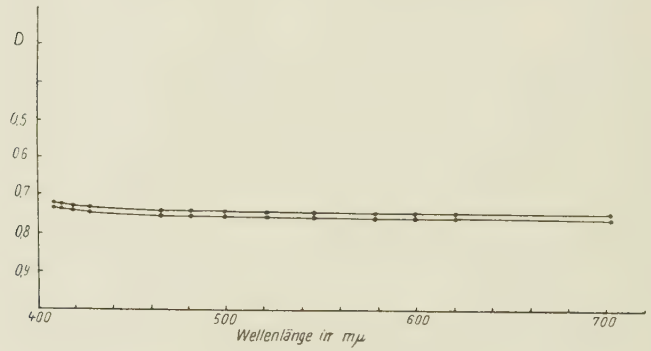

Fig. 11.

stellbar. Die stärkere Absorption des a.o. Strahls stimmt damit überein, daß sich die Brechungsverhältnisse des o. Strahls weiter hinein ins Violett messen ließen als die des a.o. Strahls. Diese Tatsache steht im Einklang mit der Babinet'schen Regel, nach der der stärker gebrochene Strahl auch stärker absorbiert wird.

Die aus dieser Tabelle für den violetten Teil sich ergebende geringe Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge ist als unsicher anzusehen, da hier an der Grenze des Sichtbaren schlecht auf gleiche Helligkeit eingestellt werden konnte.

Für die Messungen bei höheren Temperaturen wurde die MARTENS'sche Beleuchtungseinrichtung entfernt. Zwischen Polarisator und Eintrittspalt des Photometers wurde dann ein 30 cm langer Widerstandsofen mit Platindrahtwickelung horizontal aufgestellt. Zur Anbringung der Platte in die Mitte des Ofens wurde ein 1 cm breiter Porzellanring benutzt, der gerade in die innere Röhre des Ofens hineinpaßte. In Fig. 10 ist R dieser Porzellanring, mit B ist dünnes Platinblech bezeichnet, das an dem Ring mit MARQUARDT'scher Masse befestigt wurde. In der Mitte dieses Bleches befand sich vor einem der Form der Platte entsprechenden Ausschnitt die Platte Pl 1. Durch dünnes Asbestpapier wurde der Raum zwischen der Platte und dem Ofenrand so abgeschirmt, daß das in den Ofen eintretende Licht nur durch das Präparat seinen Weg nehmen konnte. Als Beleuchtungsquellen dienten jetzt zwei Lampen, einmal die 250-Watt-Lampe zur Beleuchtung des Präparates und dann eine 100kerzige Lampe, die mit Hilfe eines totalreflektierenden Prismas den unteren Spalt beleuchtete. Die Lampen lagen — parallel geschaltet — am gleichen Stromkreis, damit sich etwaige auftretende Schwankungen des Netzes für beide Lampen gleichmäßig auswirkten. Die Lötstelle des Thermoelementes befand sich am unteren Rande der Platte.

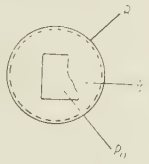

Fig. 10.

Die nach dieser veränderten Apparatur erhaltenen Werte stimmten nicht mit den zuerst gemessenen Werten für Zimmertemperatur überein. Durch einen leicht zu bestimmenden Korrektionsfaktor konnte Übereinstimmung herbeigeführt werden, wobei die ersten Resultate als Grundwerte angesehen wurden. Die Temperatur im Ofen ließ sich gut konstant halten, so daß immer bei 50° Temperaturzunahme die Absorption beider Strahlen gemessen werden konnte. Da sich mit 220 Volt Spannung die Temperatur nicht über 900° steigern ließ, wurden weiterhin 440 Volt verwendet und 1100° leicht erreicht. Über diese Temperatur wurde nicht hinausgegangen, weil einerseits der Ofen bei dieser Temperatur stark glühend wurde und andererseits die Platte nicht

bis zu ihrem Schmelzpunkt (1127°) erhitzt werden sollte. Wie das Prisma, so zeigte auch die Platte nach dem Erhitzen eine gelbliche Farbe. Die mit dieser schwach gefärbten Platte gemessenen Durchlässigkeitswerte stimmten mit denen für die klare Platte erhaltenen Werte nicht ganz überein. Durch einen Korrektionsfaktor ließen sich diese Werte wieder leicht auf die Grundwerte zurückführen. Die Verschiebung der Absorptionskante des o. wie auch die des a.o. Strahls blieb aber bei allen wiederholt ausgeführten Messungen ebenso groß wie die bei der ersten Messung erhaltene. Die Verschiebung der Absorptionskanten erfolgt für beide Strahlen proportional der Temperatur, und zwar für den o. Strahl schneller als für den a.o. Strahl. Im Gegensatz zum Carborund (17), bei dem schon vor Erreichung der Zerfallstemperatur völlige Absorption eintritt, geht beim Zinnstein das Hereinrücken der Absorptionsgebiete so vor sich, daß bis zum Schmelzpunkt des Zinnsteins nicht alle Teile des sichtbaren Gebietes absorbiert werden. Der Zinnober (19) ähnelt in seinen Absorptionsverhältnissen dem Zinnstein. Er zeigt nämlich ebenfalls für beide Strahlen eine der Temperatur proportionale, für beide Strahlen aber gleiche Verschiebung der Absorptionskanten.

In der Tabelle 21 sind die Werte der Durchlässigkeiten D und die Werte der Extinktionskoeffizienten α für beide Strahlen im Temperaturbereich von 400°—1100° enthalten. Zwischen Zimmertemperatur und 400° wurden keine Messungen ausgeführt, weil sich in diesem Bereich die Temperatur des Ofens nur für kurze Zeit konstant halten ließ. Der Extinktionskoeffizient wurde berechnet nach der von Ehlers (24) aufgestellten Formel:

$$\alpha = \frac{1}{D\, 2\, \pi \lg e} \cdot \log \cdot \frac{4\, n}{(n+1)^2 \sqrt{d}},$$

worin bedeuten d = Dicke der Platte, D = Durchlässigkeit und n = Brechungsindex. Die Figuren 12—16 veranschaulichen die Werte der Tabelle 21.

c) Zusammenhang zwischen den Eigenschwingungen der Elektronen und der Absorption.

Über die Ursachen der sonderbaren Absorptionsverhältnisse des Zinnsteins wird nur durch eine Betrachtung des Zusammenhanges zwischen den Änderungen der Elektronenschwingungen und den Änderungen der Absorptionsverhältnisse Klarheit gewonnen werden

Tabelle 21

o.Strahl			a.o.Strahl		
Wellenl. mμ	D	α	Wellenl. mμ	D	α
		400°			
702	0,762	0,003			
669	0,762	0,003			
450	0,635	0,049			
439	0,489	0,071			
427	0,300	0,080			
		450°			
702	0,762	0,003	702	0,748	0,002
669	0,760	0,003	669	0,748	0,002
620	0,760	0,003	499	0,748	0,002
578	0,760	0,003	481	0,720	0,003
481	0,706	0,008	451	0,540	0,025
465	0,655	0,013	438	0,425	0,041
451	0,475	0,039	435	0,425	0,047
438	0,250	0,096	427	0,360	0,061
435	0,210	0,106	425	0,340	0,066
427	0,085	0,184	422	0,310	0,072
		500°			
702	0,762	0,003	702	0,748	0,002
669	0,760	0,003	669	0,748	0,002
521	0,732	0,005	546	0,748	0,002
499	0,705	0,008	481	0,660	0,010
481	0,638	0,016	464	0,530	0,028
464	0,460	0,042	457	0,477	0,039
457	0,320	0,071	451	0,435	0,044
451	0,260	0,084	438	0,351	0,066
444	0,150	0,120	432	0,300	0,077
438	0,050	0,222	422	0,220	0,104
		550°			
499	0,665	0,005	499	0,702	0,007
481	0,500	0,034	481	0,575	0,022
464	0,290	0,086	464	0,450	0,042
444	0,020	0,234	444	0,300	0,078
			427	0,155	0,120
		600°			
702	0,762	0,003	669	0,748	0,002
669	0,760	0,003	499	0,617	0,016
546	0,730	0,005	481	0,505	0,032
499	0,589	0,022	464	0,395	0,060
481	0,340	0,067	451	0,266	0,089
472	0,210	0,106	444	0,207	0,108
464	0,122	0,150	438	0,167	0,124
457	0,043	0,235	433	0,102	0,148
			427	0,075	0,178
		650°			
702	0,762	0,003	669	0,748	0,003
669	0,760	0,003	521	0,705	0,009
578	0,760	0,003	499	0,540	0,029
521	0,658	0,014	481	0,415	0,054
499	0,412	0,054	466	0,300	0,081
489	0,282	0,091	451	0,170	0,123
481	0,157	0,123	444	0,125	0,150
476	0,102	0,160			
472	0,063	0,200			

Zu Tabelle 21.

700°

702	0,762	0,002	669	0,748	0,003
669	0,760	0,002	546	0,745	0,004
578	0,760	0,002	499	0,460	0,045
546	0,720	0,006	481	0,330	0,076
521	0,507	0,035	464	0,200	0,123
499	0,230	0,130	461	0,165	0,132
494	0,165	0,124	457	0,125	0,145
489	0,119	0,153	451	0,095	0,166
485	0,050	0,223			

750°

702	0,762	0,002	669	0,748	0,002
669	0,760	0,002	546	0,658	0,010
578	0,760	0,003	521	0,520	0,032
546	0,605	0,021	499	0,378	0,064
521	0,329	0,074	481	0,245	0,106
510	0,179	0,116	464	0,112	0,160
503	0,120	0,160	457	0,064	0,196
499	0,067	0,200			

800°

702	0,762	0,002	669	0,748	0,003
669	0,760	0,002	578	0,737	0,004
578	0,706	0,006	546	0,570	0,022
560	0,570	0,025	521	0,420	0,038
546	0,420	0,049	499	0,277	0,090
534	0,298	0,082	489	0,222	0,116
521	0,147	0,135	481	0,133	0,140
516	0,083	0,168	472	0,072	0,190
510	0,048	0,226			

850°

702	0,762	0,002	702	0,748	0,003
669	0,760	0,007	669	0,748	0,003
578	0,581	0,016	546	0,490	0,033
546	0,303	0,076	521	0,347	0,068
540	0,222	0,102	499	0,192	0,124
534	0,151	0,132	489	0,109	0,157
527	0,087	0,178	485	0,065	0,172

900°

702	0,762	0,002	669	0,748	0,002
669	0,760	0,002	581	0,623	0,013
610	0,738	0,004	546	0,418	0,047
573	0,415	0,051	521	0,255	0,094
563	0,312	0,074	510	0,175	0,124
546	0,140	0,138	499	0,105	0,160
540	0,080	0,185	494	0,070	0,186

950°

562	0,205	0,124	546	0,349	0,062
554	0,096	0,160	522	0,196	0,120
546	0,038	0,230	510	0,114	0,158

1000°

619	0,620	0,017	587	0,535	0,027
597	0,405	0,057	578	0,483	0,036
587	0,305	0,080	562	0,378	0,056
570	0,138	0,140	546	0,338	0,086
562	0,062	0,200	522	0,117	0,150
			510	0,045	0,228

Zu Tabelle 21.

1050°

619	0,498	0,037	610	0,623	0,013
597	0,276	0,087	578	0,408	0,050
587	0,185	0,120	546	0,190	0,114
578	0,088	0,168	534	0,117	0,150
570	0,035	0,233	522	0,044	0,206

1100°

619	0,362	0,062	610	0,544	0,022
597	0,150	0,134	578	0,329	0,066
587	0,055	0,190	562	0,226	0,100
			534	0,043	0,202

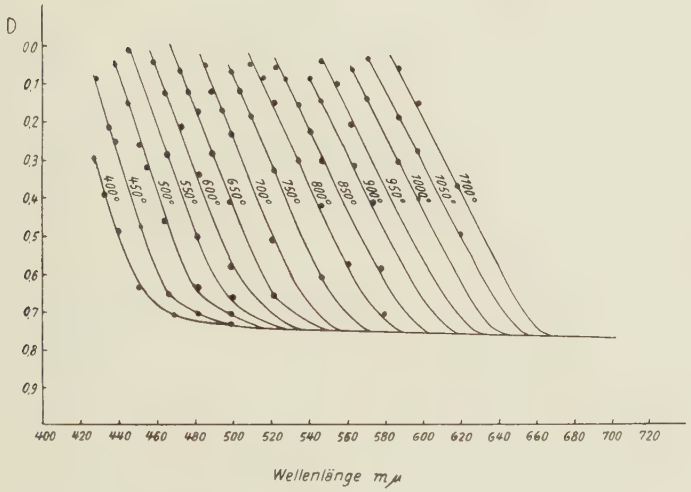

Fig. 12.

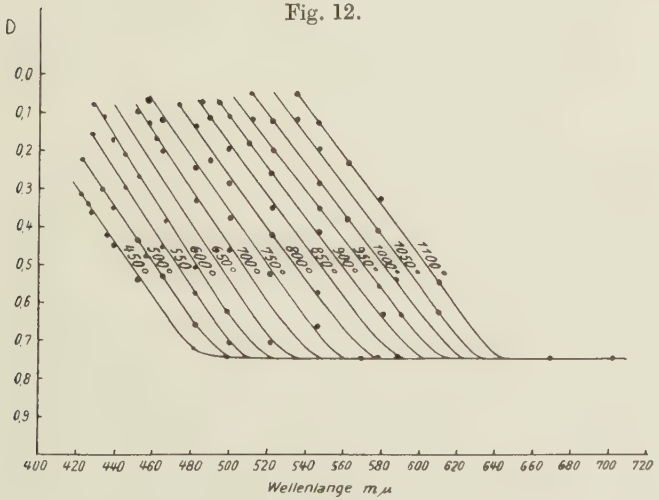

Fig. 13.

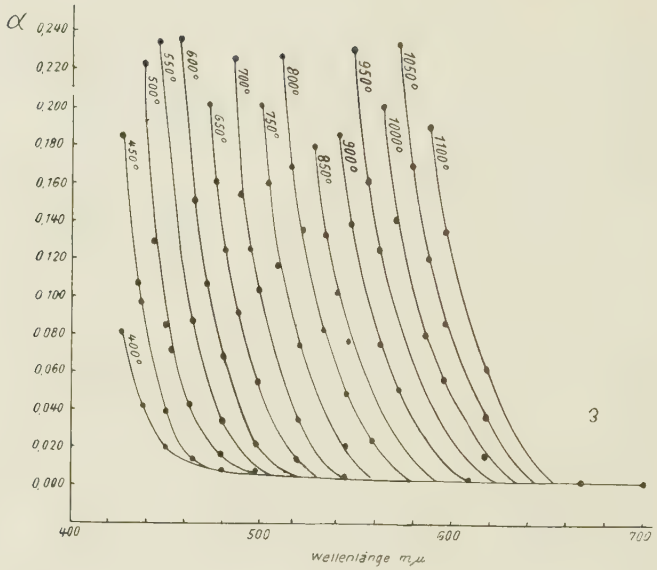
α
0,240
0,220
0,200
0,180
0,160
0,140
0,120
0,100
0,080
0,060
0,040
0,020
0,000
400
500
600
700
Wellenlänge mμ
450°
500°
550°
600°
700°
750°
800°
850°
900°
950°
1000°
1050°
1100°
3

Fig. 14.

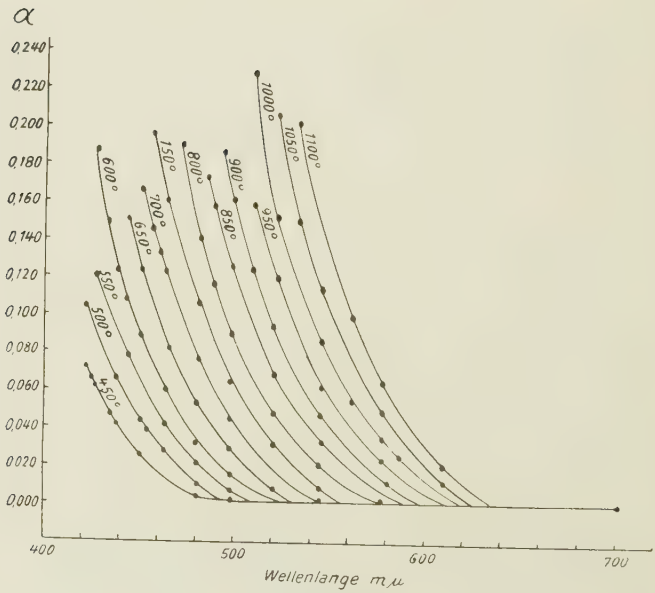
α
0,240
0,220
0,200
0,180
0,160
0,140
0,120
0,100
0,080
0,060
0,040
0,020
0,000
400
500
600
700
Wellenlange mμ
450°
500°
550°
600°
650°
700°
750°
800°
850°
900°
950°
1000°
1050°
1100°

Fig. 15.

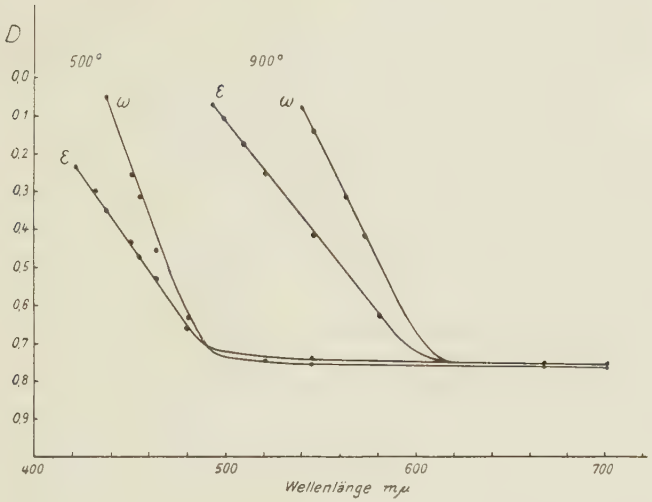

Fig. 16.

können. Bei der Darstellung dieses Zusammenhanges wird erneut die Unzulänglichkeit der KETTELER-HELMHOLTZ'schen Gleichung in Erscheinung treten. Tabelle 22 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

Die Spalte 1 der Tabelle 22 enthält die Temperatur in Celsius-Graden, Spalte 2 die nach Formel 1 berechneten Wellenlängen der Eigenschwingungen für die verschiedenen Temperaturen. In Spalte 3 sind die Zunahmen dieser Wellenlängen mit der Temperatur angegeben, die sich für den ganzen gemessenen Temperaturbereich darstellen lassen nach den Formeln:

$$\lambda_{t\omega}' = \lambda_{o\omega} + 0{,}0275 \,.\, t \text{ und } \lambda_{t\varepsilon}' = \lambda_{o\varepsilon}' + 0{,}0216 \,.\, t.$$

Fig. 17 gibt ein Bild der Veränderungen von λ' und m' mit der Temperatur. Die Größe m' hat aber auf die Verschiebung der Absorptionskanten keinen Einfluß, aus diesem Grunde und wegen der Unsicherheit der Formel 1 ist eine Erörterung der Veränderungen dieser Größe zwecklos. Die in Spalte 4 angegebenen Werte für die Lagen der Absorptionskanten, bezogen auf $D = 0{,}3$ und $a = 0{,}074$, lassen sich für jede beliebige Temperatur berechnen nach den Formeln: $G_{t\omega} = G_{o\omega} + 0{,}265 \,.\, t$ und $G_{t\varepsilon} = G_{o\varepsilon} + 0{,}238 \,.\, t$.

G_o bedeutet hier die Lage der Absorptionskante bei 0° und t die Temperatur. In Fig. 18 sind die Lagen der Absorptionskanten

Tabelle 22

o. Strahl

Temp. °Cels.	λ' mμ	Zunahme von λ' mμ	Lage der Absorpt. Kanten. mμ	Verschiebg. d. Absorpt. Kanten.	Verbreiterg. d. Abs. Geb.	Verhältn 6:3
1	2	3	4	5	6	7
400	171,62	-	428	-	-	-
450	173,0	1,38	441	13,0	11,88	8,67
500	174,37	1,35	454,25	13,25	11,88	8,67
550	175,75	1,40	467,5	13,25	11,87	8,60
600	177,1	1,35	480,25	12,75	11,40	8,44
650	178,5	1,40	493,0	12,75	11,35	8,11
700	179,85	1,35	506,0	13,0	11,65	8,63
750	181,25	1,40	519,5	13,5	12,16	8,64
800	182,65	1,40	534,0	14,5	13,1	9,28
850	184,0	1,35	547,0	13,0	11,65	8,57
900	185,38	1,38	560,5	13,5	12,12	8,78
950	186,75	1,37	573,75	13,25	11,88	8,67
1000	188,13	1,38	587,0	13,25	11,875	8,64
1050	189,5	1,375	600,25	13,25	11,875	8,64
1100	190,875	1,375	613,5	13,25	11,875	8,64
			a.o. Strahl			
450	154,6	-	419,5	-	-	-
500	155,6	1,00	431,4	11,9	10,90	10,90
550	156,75	1,15	443,3	11,9	10,85	9,42
600	157,85	1,10	455,2	11,9	10,80	9,82
650	158,9	1,05	467,1	11,9	10,85	10,30
700	160,0	1,10	479,0	11,9	10,80	9,91
750	161,1	1,10	491,0	12,0	10,90	9,91
800	162,2	1,10	502,9	11,9	10,80	9,82
850	163,25	1,05	514,8	11,9	10,85	10,30
900	164,33	1,08	526,7	11,9	10,82	10,02
950	165,41	1,08	538,6	11,9	10,82	10,02
1000	166,49	1,08	550,5	11,9	10,82	10,02
1050	167,57	1,08	562,4	11,9	10,82	10,02
1100	168,65	1,08	574,3	11,9	10,82	10,02

für die verschiedenen Temperaturen beider Strahlen dargestellt. Spalte 6 enthält die Verbreiterung der Absorptionsgebiete, die sich ergibt aus der Differenz von Verschiebung der Absorptionskanten und Zunahme von λ'. Diese starke Verbreiterung könnte nur die Folge einer starken Dämpfung der Elektronenschwingungen sein. Spalte 7, in der das Verhältnis: Änderung von Verbreiterung zu Änderung von λ' dargestellt ist, würde das Maß dieser Dämpfung angeben. Eine solche starke Dämpfung ist aber ausgeschlossen, weil sie mit dem Experiment in Widerspruch steht. Wäre nämlich eine derart starke Dämpfung vorhanden, so müßten als Folge davon die in den Fig. 12—16 dargestellten Absorptionskurven mit Temperaturzunahme immer flacher und flacher verlaufen, was aber nicht der Fall ist.

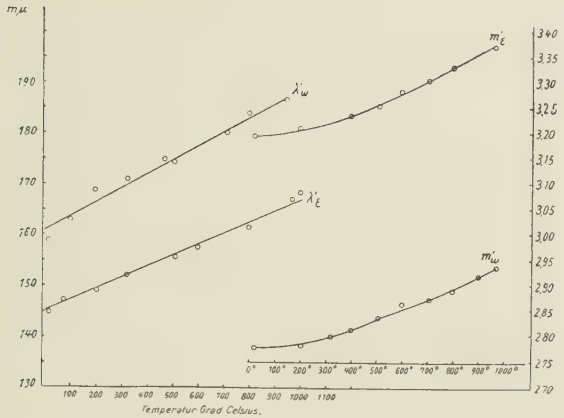
mμ
190
180
170
160
150
140
130
λ'ω
λ'ε
m'ε
m'ω
3.40
3.35
3.30
3.25
3.20
3.15
3.10
3.05
3.00
2.95
2.90
2.85
2.80
2.75
2.70
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100
Temperatur Grad Celsius.

Fig. 17.

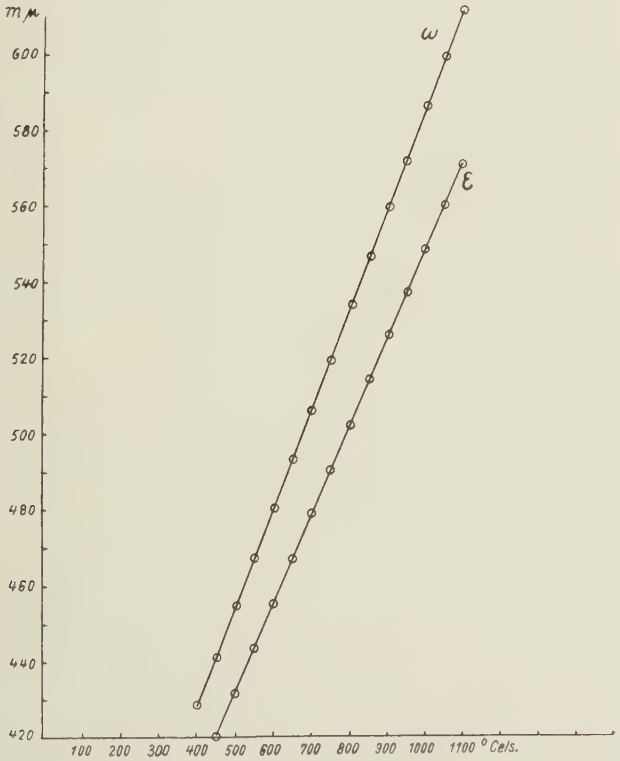
mμ
600
580
560
540
520
500
480
460
440
420
ω
ε
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 ° Cels.

Fig. 18.

Der auf Verwendung der Formel 1 beruhende Versuch, den Zusammenhang zwischen den Eigenschwingungen der Elektronen und der Absorption zu erfassen, führt also zu unmöglichen Ergebnissen. Die Unbrauchbarkeit der Formel 1 ist hiermit endgültig bewiesen. Wahrscheinlich liegen beim Zinnstein die Verhältnisse so, daß nicht nur eine, sondern mehrere Eigenschwingungen im Ultraviolett merklichen Einfluß auf den Verlauf der Dispersion im Sichtbaren ausüben.

Die aus den Absorptionsmessungen und der Darstellung des Zusammenhanges zwischen Elektronenschwingungen und Absorption resultierenden Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

1. Mit steigender Temperatur findet für die Absorptionsgebiete beider Strahlen eine starke Verrückung der Absorptionskanten nach längeren Wellen hin statt.
2. Die Absorptionskante des a.o. Strahls verläuft deutlich flacher als die des o. Strahls.
3. Die Verschiebung der Absorptionskanten ist für den o. Strahl im Verhältnis 1,093 : 1 größer als die Verschiebung der Absorptionskanten des a.o. Strahls.
4. Die Verschiebung der Absorptionskanten läßt sich nach einfachen linearen Gleichungen für jede beliebige Temperatur berechnen. Für Zimmertemperatur ergaben sich nach diesen Formeln für die Lagen der Absorptionskanten des o. und a.o. Strahls in bezug auf $D = 0{,}4$ die Werte 336 mμ bezw. 327 mμ.
5. Die Unbrauchbarkeit der Formel 1 ergibt sich erneut, da die nach ihr berechneten Eigenschwingungen nicht als Ursache für die starke Verschiebung der Absorptionskanten angesehen werden können.

d) Bestimmung der Absorptionsverhältnisse im Ultraviolett bei Zimmertemperatur.

Es war nun noch von Interesse, die Absorptionskanten der beiden Strahlen und die Intensitätsverhältnisse bei Zimmertemperatur durch photographische Aufnahmen zu bestimmen und eventuell die zum kurzwelligen Ende des Spektrums hin liegende Grenze des Absorptionsgebietes zu fassen.

Für die Aufnahme im Ultraviolett wurde ein Quarzspektrograph von der Firma Fueß benutzt, für dessen Überlassung ich auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Grüneisen und Herrn Prof. Tomaschek bestens danken möchte.

Bei dem Versuch, die zum kurzwelligen Ende hin liegende Grenze zu fassen, wurde von einer Trennung der beiden Strahlen abgesehen. Die photographische Platte hatte die Empfindlichkeit von 26° Schreiner. Als Lichtquelle diente eine mit 15 Ampere gespeiste Eisen-Kohlen-Bogenlampe. Ein Anzeichen für das Ende des Absorptionsgebietes nach kurzen Wellen hin konnte selbst bei der hohen Belichtungszeit von 8′ und der größten Helligkeit der Lampe nicht festgestellt werden. Die Wirksamkeit der Lampe ging dabei bis 220 mμ. Verschiedene Aufnahmen ohne Präparat dienten als Vergleichsspektren. Zur Deutung der Eisenlinien diente der Atlas typischer Spektra von Eder und Valenta, Wien 1928. In Fig. 18 sind diese Aufnahmen nicht mit wiedergegeben.

Zur Bestimmung der Lagen der Absorptionskanten und der Intensitätsverhältnisse der beiden Strahlen wurde die Platte Pl 1 vor dem Diaphragma eines vollkommen homogenen und polierten Kalkspats angebracht, und die beiden durch den Kalkspat erzeugten Bilder des o. und des a.o. Strahls wurden mit Hilfe einer Quarzlinse auf dem Spalt des Quarzspektrographen abgebildet. Die Dicke des Kalkspats war so groß, daß die beiden Bilder auf der photographischen Platte getrennt erschienen. Als Beleuchtungsquelle wurde eine Gelhof-Lampe gewählt, da deren kontinuierliches Spektrum sich für das Vergleichen der Intensitäten besser eignet als das diskontinuierliche Spektrum einer Eisen-Kohlen-Bogenlampe.

Fig. 19 gibt unter d—h die auf diese Weise erhaltenen Aufnahmen wieder. Unter d und h sind die Spektren der beiden Kalkspatstrahlen, unter e_1—g_1 die Spektren des o. Strahls des Zinnsteins und unter e_2—g_2 die Spektren des a.o. Strahls des Zinnsteins abgebildet. Die Belichtungszeiten betrugen bei d 2′, bei e 1′, bei f 4′, bei g und h 10′.

Wie aus den Aufnahmen zu ersehen ist, liegen die Absorptionskanten der beiden Strahlen bei verschiedenen Wellenlängen, und zwar liegt die Grenze des o. Strahls bei 345 mμ und die des a.o. Strahls bei 335 mμ. Berechnet wurden für die Lagen der Kanten, bezogen auf D = 0,4, die Werte 340 mμ bezw. 331 mμ.

Ganz deutlich tritt auch hervor, daß die beiden Strahlen von den Absorptionskanten zum langwelligen Teil hin einen verschieden starken Intensitätsabfall aufweisen, was auch durch Ausphotometrieren nach der von O. Weigel und H. Ufer (25) angegebenen Methode bestätigt werden konnte. Hiernach besitzen nämlich bei

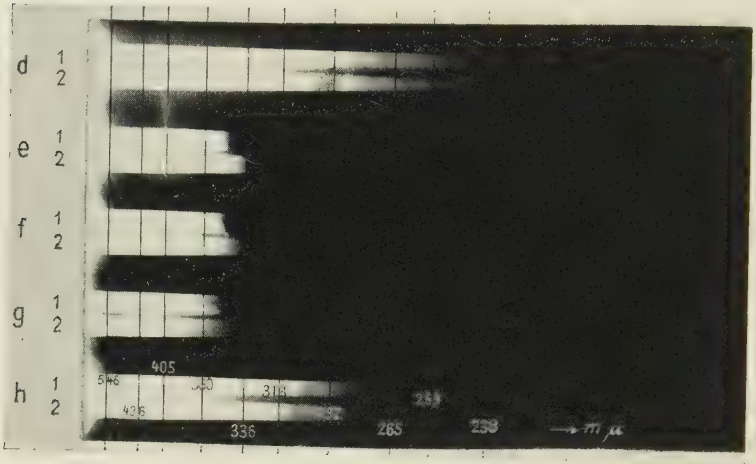

Fig. 19.

375 mμ die beiden Strahlen gleiche Intensität. Da nun von hier aus beim o. Strahl der Abfall bis zur Intensität 0 in einem Bereich von 35 mμ erfolgt und der Abfall des a.o. Strahls bis zur Intensität 0 in einem Bereich von 44 mμ stattfindet, verläuft der Intensitätsabfall beim o. Strahl steiler als bei dem a.o. Strahl. Diese Tatsache stimmt mit den verschiedenen Neigungen der Absorptionskurven bei hohen Temperaturen überein.

Da nun der verschieden flache Verlauf der Absorptionskurven beider Strahlen nicht auf verschieden starke Dämpfungen der Elektronenschwingungen zurückzuführen ist, wird sicher die verschiedene Neigung dadurch bedingt sein, daß das Maximum des Absorptionsgebietes des o. Strahls höher ist als das des Absorptionsgebietes vom a.o. Strahl.

D. Zusammenfassung.

Für die bei Zimmertemperatur im Wellenbereich von 423—715 mμ gemessenen Brechungsindizes ergibt sich für den roten Teil des Spektralgebietes eine Genauigkeit von durchschnitt-

lich 2 Einheiten der 4. Dezimale und für den violetten Teil eine solche von durchschnittlich 4 Einheiten der 4. Dezimale.

Die Doppelbrechung wird mit abnehmender Wellenlänge stetig kleiner. Von den optisch einachsigen Kristallen von einfacher und bekannter chemischer Zusammensetzung ist der Zinnstein der einzige Kristall, der eine solche „anomale" Dispersion der Doppelbrechung zeigt.

Die Genauigkeit der für hohe Temperaturen bestimmten Brechungsindizes beträgt durchschnittlich 6—7 Einheiten der 4. Dezimale. Die Doppelbrechung nimmt mit Temperaturanstieg linear ab. Für jede beliebige Temperatur und Wellenlänge sind nach gewonnenen mathematischen Formeln die Brechungsindizes des Zinnsteins mit genügender Genauigkeit errechenbar.

Von den KETTELER-HELMHOLTZ'schen Gleichungen ist die Formel 1 unzureichend. Für die Anwendung der Formel 2 reicht dagegen die Genauigkeit der Messungen nicht aus.

Infolge der anomalen Dispersion der Doppelbrechung ist der Wert für die relative reziproke Dispersion negativ. Die Interferenzfarben zeigen anomale Farbtöne, aber keine Umkehr der Reihenfolge.

Die Absorptionsverhältnisse der beiden Strahlen sind bei Zimmertemperatur nur wenig voneinander verschieden. Mit steigender Temperatur findet für die Absorptionsgebiete beider Strahlen eine starke Verschiebung der Absorptionskanten nach längeren Wellen hin statt. Für den o. Strahl beträgt diese Verschiebung pro 100^0 26,5 mμ und für den a.o. Strahl 23,8 mμ; die Absorptionskante des o. Strahls rückt also im Verhältnis 1,093 : 1 stärker vorwärts als die des a.o. Strahls. Die Ursache dieser Verrückungen läßt sich aus dem Zusammenhang zwischen Elektronenschwingungen und Absorptionsverhältnissen wegen der Unzulänglichkeit der Formel 1 nicht erkennen. Wahrscheinlich üben mehrere Elektronenschwingungen merklichen Einfluß auf den Dispersionsverlauf im Sichtbaren aus.

Der verschieden steile Anstieg der Absorptionskanten der beiden Strahlen ist nicht auf Dämpfungserscheinungen, sondern auf ungleiche Stärke der beiden Absorptionsmaxima zurückzuführen.

Die Absorptionsgebiete der beiden Strahlen erstrecken sich zum kurzwelligen Teil hin über 220 mμ hinaus.

Literaturverzeichnis.

1. A. Arzruni: Zs. Krist. **25**. 1896. S. 467—470.
2. U. Grubenmann: Rosenbusch-Mügge, Physiographie. **1**. 2. Hälfte. 1927. 5. Aufl. S. 102.
3. L. Locke: Rosenbusch-Mügge, Physiographie. **1**. 2. Hälfte. 1927. 5. Aufl. S. 102.
4. H. Baumhauer: Zs. Krist. **47**. 1910. S. 1.
5. F. Becke: Tscherm. Mitteil. 1877. S. 248.
6. J. Heilmaier: Dies. Jb. Beil.-Bd. **61**. 1930. S. 403 u. 418.
7. Rosenbusch-Wülfing: Mikr. Physiogr. **1**. 1. Hälfte.
8. H. Himmel: Dies. Jb. Beil.-Bd. **64**. 1931. S. 67.
9. A. Ehringhaus: Dies Jb. Beil.-Bd. **43**. 1920. S. 608.
10. P. Drude: Ann. d. Phys. 4. Folge. **14**. 1904. S. 677 u. 936.
11. F. Kohlrausch: Prakt. Phys. S. 20. 12. Aufl. 1914.
12. M. Born: Atomtheorie des festen Zustandes. 1923. S. 624.
13. — Atomtheorie des festen Zustandes. 1923. S. 624.
14. Madelung-Fuchs: Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab. 1. Erg.-Bd. 1927.
15. Burgess-le Chatelier: Messung hoher Temperaturen. 1913.
16. P. Niggli: Lehrbuch d. Min. II. Spez. Min. S. 81.
17. O. Weigel: Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1915.
18. W. F. Eppler: Diss. Universität Hamburg. 1926.
19. H. Rose: Zs. Phys. **6**. Heft 3. 1921. S. 165—173.
20. A. Ehringhaus: Dies. Jb. Beil.-Bd. **41**. 1916. S. 392.
21. — Dies. Jb. Beil.-Bd. **41**. 1917. S. 416.
22. — Dies. Jb. Beil.-Bd. **43**. 1920. S. 616.
23. A. Ehringhaus u. H. Rose: Zs. Krist. **58**. 1923. S. 472.
24. J. Ehlers: Dies. Jb. Beil.-Bd. **11**. 1897. S. 280.
25. O. Weigel u. H. Ufer: Dies. Jb. Beil.-Bd. **57**. 1927. S. 399.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1932.

Lebenslauf.

Am 3. März 1905 wurde ich, Fritz Ecklebe, als Sohn des Stellmachers Fritz Ecklebe und seiner Ehefrau Berta, geb. Cramme, in Gr.-Denkte, Freistaat Braunschweig, geboren. Ich besitze die braunschweigische Staatsangehörigkeit und bin ev.-luth. Konfession.

Von Ostern 1910 bis Ostern 1918 besuchte ich die Bürgerschule in Gr.-Denkte, danach bis 1923 die städtische Realschule in Wolfenbüttel und dann von Ostern 1923 die Oberrealschule in Braunschweig, an der ich Ostern 1926 die Reifeprüfung bestand. Vom Sommersemester 1926 bis Wintersemester 1927/28 studierte ich an der Technischen Hochschule in Braunschweig Mathematik, Physik und Chemie. Im Sommersemester 1928 setzte ich das Studium dieser Fächer an der Universität Marburg fort. Ab Sommersemester 1929 widmete ich mich hauptsächlich dem Studium der Mineralogie und fertigte die vorliegende Arbeit an. Das Rigorosum bestand ich am 9. Dezember 1931.

Meine akademischen Lehrer, denen ich allen zu großem Dank verpflichtet bin, waren in Braunschweig: die Herren Diesselhorst, Fricke, Fries, Harbert, Krauss, Roth und Timerding; in Marburg: die Herren Anschütz, v. Auwers, Grüneisen, Jaensch, Krafft, Krollpfeifer, Meerwein, Neumann, F. A. Schulze, Strecker, Thiel, Weigel und Wittig.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Oskar Weigel, der mich zur Ausführung der vorliegenden Arbeit angeregt und mir jederzeit mit seinem Rat hilfreich zur Seite gestanden hat.